

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007572814    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1988-206746/198830  
XRAM Acc No: C88-092237  
XRPX Acc No: N88-157632

**Multicolour image-forming electrophotography process - developing latent images on image bearing member with respective developers, each containing different colour toners**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: KOBAYASHI H; OKADO K; UCHIDA M

Number of Countries: 007 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 275636	A	19880727	EP 87310178	A	19871118	198830 B
JP 63301960	A	19881208	JP 888742	A	19880119	198904
US 5116711	A	19920526	US 87117753	A	19871106	199224
			US 90504696	A	19900405	
US 5149610	A	19920922	US 87117753	A	19871106	199241
			US 90504696	A	19900405	
			US 92847763	A	19920304	
US 5164275	A	19921117	US 87117753	A	19871106	199249
			US 90504696	A	19900405	
			US 91813099	A	19911224	
			US 92878414	A	19920504	
EP 275636	B1	19930721	EP 87310178	A	19871118	199329
DE 3786656	G	19930826	DE 3786656	A	19871118	199335
			EP 87310178	A	19871118	
<i>mlSP</i> <u>US 5256512</u>	A	19931026	US 87117753	A	19871106	199344
			US 90504696	A	19900405	
			US 91813099	A	19911224	
JP 96014725	B2	19960214	JP 888742	A	19880119	199611

Priority Applications (No Type Date): JP 879467 A 19870119

Cited Patents: No-SR.Pub; DE 3540297; EP 143535; FR 2157521; GB 2014876; GB 2082788; US 4615612

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 275636	A	E	38		
Designated States (Regional): DE FR GB IT NL					
US 5116711	A		8	G03G-009/083	Cont of application US 87117753
US 5149610	A				Cont of application US 87117753
					Div ex application US 90504696
					Div ex patent US 5116711
US 5164275	A		23	G03G-013/01	Cont of application US 87117753
					Div ex application US 90504696
					Div ex application US 91813099
					Div ex patent US 5116711
EP 275636	B1	E	48	G03G-009/08	
Designated States (Regional): DE FR GB IT NL					
DE 3786656	G			G03G-009/08	Based on patent EP 275636
US 5256512	A		24	G03G-009/09	Cont of application US 87117753
					Div ex application US 90504696
JP 96014725	B2		26	G03G-009/09	Based on patent JP 63301960

Abstract (Basic): EP 275636 A

The image forming process comprises the steps of forming 4 electrostatic latent images on an image bearing member. The latent images are developed on the image bearing member with respective developers each comprising a different colour toner to form a developed image of the colour toner on the image bearing member. The developed images of the colour toners are then shifted to a transfer material and the developed images of the toners are fixed to the transfer material to form a multi-colour image.

Each colour toner is strictly controlled with respect to a particle size distribution, freeness from agglomeration, melting characteristics

including heat absorption peak and apparent viscosity on melting, chromaticity, triboelectric chargeability and optical toner concentration detection characteristic.

ADVANTAGE - Excellent performance at every stage of electrophotography for long periods of successive copying.

1/6

Abstract (Equivalent): EP 275636 B

A process for forming a multi-colour image by electrophotography, comprising the steps of forming a first electrostatic latent image on an image-bearing member, developing said first electrostatic latent image with a first developer comprising a colour toner (A), to form a first developed image on the image-bearing member, transferring said first developed image onto a transfer material, repeating the steps of charging and developing to superpose onto said first developed image on said transfer material, second, third and fourth developed images which have been developed respectively with a second, third and fourth developer comprising respectively a colour toner (B), (C) and (D), said colour toners (A) (B), (C) and (D) being all different and being selected from yellow, magenta, cyan and black toners, and fixing said first, second, third and fourth developed images of the colour toners (A), (B), (C) and (D) on the transfer material to form a multi-colour image on the transfer material, wherein each of said developers comprises (1) a colour toner composition containing a fluidity improver and said respective colour toner (A), (B), (C) or (D) which in turn contains at least a binder resin and a colorant selected from yellow, magenta, cyan and black colorants, and (2) a ferrite carrier coated with a mixture of a fluorine-containing resin and a styrene type resin, said colour toner composition having an agglomeration degree of 25% or below, an apparent density of 0.2 to 1.5 g/cm<sup>3</sup>, and each respective colour toner having a volume-average particle size of 11.0 to 14.0 microns with 30% or less by number of particles having sizes below 6.35 microns and with 9% or less by weight of particles having sizes above 20.2 microns, an apparent viscosity at 100 deg.C of 10 power 3 to 5 x 10 power 4 Pa.s (10 power 4 to 5 x 10 power 5 poise), an apparent viscosity at 90 deg.C of 5 x 10 power 3 to 5 x 10 power 5 Pa.s (5 x 10 power 4 to 5 x 10 power 6 poise), a DSC heat-absorption peak at 58 deg.C to 72 deg.C, a gloss of 5.0% or higher, and a triboelectric charge of (-5) to (-20) micro C/g with respect to said ferrite carrier having 70 wt.% or more of particles in the size range of 63 to 44 microns (250 mesh to 350 mesh), and wherein said yellow toner contains 0.1 to 12.0 wt. parts of said yellow colorant per 100 wt. parts of the binder resin and has chromaticity values of a asterisk = (-6.5) to (-26.5), b asterisk = 73.0 to 93.0, and L asterisk = 77.0 to 97.0, said magenta toner contains 0.1 to 15.0 wt. parts of said magenta colorant per 100 wt. parts of the binder resin and has chromaticity values of a asterisk = 60.0 to 80.0, b asterisk = (-12.0) to (-32.0) and L asterisk = 40.0 to 60.0, said cyan toner contains 0.1 to 15.0 wt. parts of said cyan colorant per 100 wt. parts of the binder resin and has chromaticity values of a asterisk = (-8) to (-28.0), b asterisk = -30.0 to -50.0 and L asterisk = 39.0 to 59.0, said black toner contains two or more colorants and chromaticity values of a asterisk = (-3.5) to +6.5, b asterisk = (-6.0) to 4.0, and L asterisk = 26.0 to 36.0, and each of said yellow, magenta, cyan and black toners has a reflectance of 40% or higher in the near infrared wavelength region of 900 to 1000 nm.

(Dwg.1/6)

Abstract (Equivalent): US 5256512 A

The developer for developing electrostatic latent images comprises (1a) a yellow toner compsn. contg. a binder resin, yellow colourant and hydrophobic silica fine powder, and (2a) ferrite coated with a mixt. of F-contg. resin and styrenic resin in a wt. ratio of 9:10-20:80. The binder resin comprises e.g. styrene acrylic acid ester resin. The ferrite carrier has an average particle size of 30-65 microns and is coated with 0.01-5 wt.% F contg. resin and styrene type resin.

The yellow toner has a vol. average particle size of 11.0-14.0 microns contg. 30% particles having sizes below 6.35 microns and contg. up to 9 wt.% of particles having sizes above 20.2 microns. The compsn.

has an agglomeration deg. of up to 25% and apparent density f 0.2-1.5 g/cm<sup>3</sup>. The yellow toner has an apparent viscosity at 100 deg.C of 1000-50,000 poise and at 90 deg.C of 5,000-500,000, a DSC heat absorption peak at 58deg.C and 72 deg.C and gloss of at least 5.0%. The yellow toner contains 0.5-7.0 pts.wt. yellow colourant per 100 pts.wt. binder resin, and shows triboelectric charge of -5 to -20 micro-C/g wrt the coated ferrite carrier contg. at least 70 wt.% carrier particles having sizes of 250 mesh pass and 350 mesh-on. The yellow toner has a spectral reflectance of at least 60% in an IR region of 900-1000 nm. The yellow toner has chromaticity values of a asterisk= -6.5 to -26.5, b asterisk= 73.0-93.0 and L asterisk= 77.0-97.0.

Also new are magenta and cyan developers.

USE - Used in multicolour toner systems having broad colour reproducibility and improved developing and fixing characteristics.

Dwg.0/6

US 5164275 A

Multi-colour images are formed by electrophotography using 4 colour toners of yellow, magenta, cyan and black and 4 2-component developers contg. respective toners with a resin-coated ferrite carrier for multi-colour copying. Each toner is strictly regulated w.r.t. carrier and the other toners, esp. w.r.t. particle size distribution, freeness from agglomeration, melting characteristics including heat absorption peaks and apparent viscosity on melting, chromaticity, triboelectric chargeability and optical toner concn. detection. ADVANTAGE - Excellent performances are obtd. at every stage of multi-colour electrophotography, including development, transfer and fixing (colour-mixing) for a long period of successive copying.

(Dwg.1/6)

US 5149610 A

A yellow, magenta, cyan or black toner consists of (A) a binder resin, pref. a styrene/(meth)acrylic acid ester type resin or a polyester resin, (B) a yellow, magenta, cyan or black colourant and (C) finely divided hydrophobic silica powder. The toner (a) has a vol. average particle size 11.0-14.0 microns, of which up to 30% in number have a particle size below 6.35 microns and up to 9 wt.% have a particle size above 20.2 microns, (b) has an apparent viscosity at 100 deg.C 10 power (4) to 5x10 power (6) poise and at 90 deg.C 5x10 power (4) to 5x10 power (6) poise, a DSC heat absorption peak at 58-72 deg.C and a gloss at least 5%, (c) contains 0.5-7.0 wt.% yellow colorant, 0.1-9.0 wt.% magenta or cyan colorant, or at least 2 colorants for the black toner, (d) has a triboelectric charge -5 to -20 micro-C./g, and (e) has a spectral reflectance at least 60% in the IR region 900-1,000nm. The binder is pref. a polyester based on an at least difunctional carboxylic acid, esp. fumaric, maleic, (tere)phthalic, trimellitic and/or pyromellitic acid and/or maleic anhydride and a bisphenol deriv H-(OR)x-O-Q-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Q-O-(RO)y-H, where Q is p-phenylene; R is ethylene or propylene; x and y are integers with x+y being 2-10. ADVANTAGE - The multitoner system has wide range of colour reproducibility and good developing and fixing characteristics.

(Dwg.1/6)

US 5116711 A

Method comprises (a) forming a metal layer consisting of at least a monoatomic layer of Bi on a heated substrate, and (b) forming a superconductive thin film by CVD using Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Sr(DDM)<sub>2</sub>, Ca(DPM)<sub>2</sub> and Cu(DPM)<sub>2</sub>, with O<sub>2</sub> at up to 750 deg. C. DPM is 2,2,6,6-tetra-methyl-3,5-heptanedianate. ADVANTAGE - The superconductive film is easily formed, with no oxidn. of the substrate.

Title Terms: MULTICOLOUR; IMAGE; FORMING; ELECTROPHOTOGRAPHIC; PROCESS; DEVELOP; LATENT; IMAGE; IMAGE; BEARING; MEMBER; RESPECTIVE; DEVELOP; CONTAIN; COLOUR; TONER

Derwent Class: A13; A23; A89; E24; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/083; G03G-009/09; G03G-013/01

International Patent Class (Additional): G03G-009/087; G03G-009/097; G03G-009/10; G03G-009/107; G03G-009/113; G03G-015/01

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E21-C10; E21-C16; E21-C17; E21-C21;

E23-B; E31-P03; E35-U02; G06-C04; G06-G05; G06-G08B; G06-G08C

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04A; S06-A04C1; S06-A11

Plasdoc Codes (KS): 0004 0005 0013 0016 0037 0038 0205 0210 0211 0218 0224

0060 0153 0183 0231 0297 0298 0304 0305 0306 0307 0495 0496 0502 0503

3013 3014 0537 0538 0565 0566 0843 0844 0845 0941 0942 0947 0948 0949

1279 1288 1291 3181 3182 1315 1405 1421 1428 1460 1462 1479 1485 3107

1594 1608 2315 2541 2729 2806 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 028 034 035 038 04- 040 055 056 06- 062 064 071 074 075 076 077

08& 08- 081 082 087 10- 104 105 106 107 143 144 145 146 147 15- 151

155 157 16& 163 165 166 168 169 17- 18- 198 200 229 27& 28& 314 336

393 42- 44& 445 477 50& 51& 54& 609 658 659 688 720 725 726

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A220 A430 A940 A960 C108 C550 C710 C730 C801 C802 C803 C804 C805

C807 J0 J011 J1 J171 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221

M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M281 M320 M411 M510

M520 M530 M540 M620 M630 M782 M903 Q342 Q346 R043

\*02\* B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782

M903 M904 M910 Q342 Q346 R036 R043 R01694-M

Chemical Fragment Codes (M4):

\*03\* G021 G023 G221 H3 H342 H4 H401 H441 H8 K0 K4 K431 M280 M320 M414

M510 M520 M531 M540 M630 M782 M903 Q342 Q346 R043 W003 W031 W321

W325 W335

\*04\* A220 A256 A960 C316 C710 D015 D622 F011 F013 F014 F015 F019 F512

F599 G010 G011 G013 G015 G017 G018 G019 G021 G022 G023 G029 G100

G111 G112 G113 G221 G299 H100 H101 H141 H142 H211 H212 H341 H401

H402 H441 H442 H542 H543 H602 H608 H609 H641 H642 H643 J011 J012

J131 J212 J331 J341 J342 J522 J581 J582 K0 K353 K431 K499 K5 K534

K599 L941 L999 M111 M121 M122 M123 M124 M129 M136 M145 M149 M210

M211 M212 M214 M231 M240 M262 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311

M320 M321 M322 M343 M349 M381 M391 M392 M411 M413 M414 M510 M520

M522 M532 M533 M540 M630 M782 M903 Q342 Q346 R043 W002 W003 W030

W031 W032 W034 W111 W113 W121 W122 W124 W125 W131 W321 W335 W336

\*05\* C106 C108 D011 D022 D023 D029 D210 E510 G011 G012 G013 G015 G019

G100 H101 H102 H103 H142 H143 H541 H602 H641 J011 J131 J231 K0 K431

K499 L7 L730 M113 M121 M129 M132 M143 M149 M150 M210 M211 M212 M213

M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233

M240 M272 M273 M281 M282 M283 M311 M320 M321 M322 M342 M343 M373

M392 M412 M414 M510 M511 M520 M530 M531 M533 M540 M630 M782 M903

Q342 Q346 R043 W003 W030 W032 W321 W323 W333 W334 W335 W336

\*06\* A256 A429 A960 C710 D000 D021 D022 D029 E350 G011 G019 G100 J014

J132 J133 J332 K431 K499 M280 M311 M320 M322 M323 M342 M373 M392

M393 M411 M412 M511 M520 M530 M533 M540 M630 M782 M903 Q342 Q346

R043 W002 W030 W033 W326 W334 07241

\*07\* D022 D023 D029 E350 H6 H602 H608 H642 K0 L9 L951 L999 M280 M320 M412

M511 M520 M530 M540 M782 M903 Q342 Q346 R043 W003 W020 W030 W334

07241 07265

Ring Index Numbers: 07241; 07265

Derwent Registry Numbers: 1377-U; 1520-U; 1563-U; 1694-U; 1694-U; 5242-U

Specific Compound Numbers: R01694-M

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-301960

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月8日

G 03 G 9/08  
13/01  
15/01

7265-2H

J-7256-2H審査請求 未請求 請求項の数 20 (全 30 頁)

⑮ 発明の名称 フルカラートナーキット、現像剤、カラートナー組成物及び画像形成方法

⑯ 特 願 昭63-8742

⑰ 出 願 昭63(1988)1月19日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)1月19日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-9467

㉑ 発 明 者 小 林 廣 行 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉒ 発 明 者 内 田 充 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉓ 発 明 者 岡 戸 謙 次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉔ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
㉕ 代 理 人 弁理士 丸 島 餞 一

明細書の序言

(P1 ~ P16 ~ 2)

明 細 書

1. 発明の名称

フルカラートナーキット、現像剤、カラートナー組成物及び画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくともイエロートナー組成物、マゼンタトナー組成物、シアントナー組成物及び黒色トナー組成物を有する多色電子写真用フルカラートナーキットにおいて、

該イエロートナー組成物はイエロー系着色剤含有トナー及び流動性向上剤を有し、該イエロートナー組成物の体積平均粒径が11.0~14.0μであり、個数分布における6.35μ以下の粒径の粒子が30個数%以下であり、体積分布における20.2μ以上の粒径の粒子が9%以下であり、該イエロートナー組成物の凝集度が25%以下であり、イエロートナー組成物の見掛け密度が0.2~1.5g/cm<sup>3</sup>であり、該イエロートナー組成物の

100℃における見掛け粘度が10<sup>-4</sup>~5×10<sup>-3</sup>ポイズであり、90℃における見掛け粘度が5×10<sup>-4</sup>~5×10<sup>-3</sup>ポイズの範囲にあり、DSCの吸熱ピーク値が55~72℃であり、光沢度5.0%以上であり、イエロー系着色剤を結着樹脂100重量部に対し0.1~12.0重量部を含有し、該イエロートナー組成物の色度がa\*-6.5~-26.5、b\*73.0~93.0及びL\*77.0~97.0であり、250メツシユバス、350メツシユオンのキャリア粒子を70重量%以上有するフッ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が-5~-20μc/gであるイエロートナー組成物であり、

該マゼンタトナー組成物はマゼンタ系着色剤含有トナー及び流動性向上剤を有し、該マゼンタトナー組成物の体積平均粒径が11.0~14.0μであり、個数分布に

おける6.35 $\mu$ 以下の粒径の粒子が30個数%以下であり、体積分布における20.2 $\mu$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、該マゼンタトナー組成物の凝集度が25%以下であり、マゼンタトナー組成物の見掛け密度が0.2~1.5g/cm<sup>3</sup>であり、該マゼンタトナー組成物の100℃における見掛け粘度が10<sup>4</sup>~5×10<sup>5</sup>ポイズであり、90℃における見掛け粘度が5×10<sup>4</sup>~5×10<sup>5</sup>ポイズの範囲にあり、DSCの吸熱ピーク値が55~72℃であり、光沢度5.0%以上であり、マゼンタ系着色剤を結着樹脂100重量部に対し0.1~15.0重量部含有し、該マゼンタトナー組成物の色度がa\*60.0~80.0, b\*-12.0~-32.0及びL\*40.0~60.0であり、250メツシユバス、350メツシユオンのキャリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コート

## 3

量  
15.0重量部含有し、該シアントナー組成物の色度がa\*-8~-28.0, b\*-30.0~-50.0及びL\*39.0~59.0であり、250メツシユバス、350メツシユオンのキャリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が-5~-20 $\mu$ c/gであるトナー組成物であり、

該黒色トナー組成物は、2種以上の着色剤を含有するトナー及び流動性向上剤を有し該黒色トナー組成物が波長900~1000nmの近赤外領域において反射率40%以上であり、該黒色トナー組成物の体積平均粒径が11.0~14.0 $\mu$ であり、個数分布における6.35 $\mu$ 以下の粒径の粒子が30個数%以下であり、体積分布における20.2 $\mu$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、該黒色トナー組成物の凝集度が25%以下であり、見掛け密度

フエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が-5~-20 $\mu$ c/gであるマゼンタトナー組成物であり、

該シアントナー組成物は、シアン系着色剤含有トナー及び流動性向上剤を有し、該シアントナー組成物の体積平均粒径が11.0~14.0 $\mu$ であり、個数分布における6.35 $\mu$ 以下の粒径の粒子が30%以下であり、体積分布における20.2 $\mu$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、該マゼンタトナー組成物の凝集度が25%以下であり、見掛け密度0.2~1.5g/cm<sup>3</sup>であり、該シアントナー組成物の100℃における見掛け粘度が10<sup>4</sup>~5×10<sup>5</sup>ポイズであり、90℃における見掛け粘度が5×10<sup>4</sup>~5×10<sup>5</sup>ポイズの範囲に有り、DSCの吸熱ピーク値が55~72℃であり、光沢度5.0%以上であり、シアン系着色剤を結着樹脂100重量部に対し0.1~

## 4

0.2~1.5g/cm<sup>3</sup>であり、該黒色トナー組成物の100℃における見掛け粘度が10<sup>4</sup>~5×10<sup>5</sup>ポイズであり、90℃における見掛け粘度が5×10<sup>4</sup>~5×10<sup>5</sup>ポイズの範囲に有り、DSCの吸熱ピーク値が55~72℃であり、該黒色トナーの色度がa\*-3.5~6.5, b\*-6.0~4.0及びL\*26.0~36.0であり、250メツシユバス、350メツシユオンのキャリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が-5~-20 $\mu$ c/gである黒色トナー組成物であることを特徴とするフルカラートナーキット。

(2) 各トナー組成物のDSCの吸熱ピーク値が58~72℃である特許請求の範囲第1項記載のフルカラートナーキット。

(3) イエロートナー組成物及び樹脂コートフエライトキャリアを有するイエロー現像剤

において、

該樹脂コートフエライトキャリアがフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアであり、

該イエロートナー組成物はイエロー系着色剤含有トナー及び流動性向上剤を有し、該トナー組成物の体積平均粒径が $11.0 \sim 14.0 \mu$ であり、個数分布における $6.35 \mu$ 以下の粒径の粒子が30個数%以下であり、体積分布における $20.2 \mu$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、該トナー組成物の凝集度が25%以下であり、見掛け密度 $0.2 \sim 1.5 g/cm^3$ であり、該イエロートナー組成物の $100^\circ C$ における見掛け粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズであり、 $90^\circ C$ における見掛け粘度が $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの範囲に有り、DSCの吸熱ピーク値が $55 \sim 72^\circ C$ であり、光沢度5.0%以上であり、イエロー系着色剤を結着樹脂

100重量部に対し $0.1 \sim 12.0$ 重量部含有し、該イエロートナー組成物の色度が $a^* - 6.5 \sim -26.5$ ,  $b^* 73.0 \sim 93.0$ 及び $L^* 77.0 \sim 97.0$ であり、250メツシュバス、350メツシュオンのキャリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が $-5 \sim -20 \mu c/g$ であることを特徴とするイエロー現像剤。

(4) イエロートナー組成物のDSCの吸熱ピーク値が $58 \sim 72^\circ C$ である特許請求の範囲第3項記載のイエロー現像剤。

(5) マゼンタトナー組成物及び樹脂コートフエライトキャリアを有するマゼンタ現像剤において、

該樹脂コートフエライトキャリアがフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアであり、

該マゼンタトナー組成物はマゼンタ系着

7

色剤含有トナー及び流動性向上剤を含有し、該トナー組成物の体積平均粒径が $11.0 \sim 14.0 \mu$ であり、個数分布における $6.35 \mu$ 以下の粒径の粒子が30個数%以下であり、体積分布における $20.2 \mu$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、該トナー組成物の凝集度が25%以下であり、見掛け密度が $0.2 \sim 1.5 g/cm^3$ であり、該マゼンタトナー組成物の $100^\circ C$ における見掛け粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズであり、 $90^\circ C$ における見掛け粘度が $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの範囲に有り、DSCの吸熱ピーク値が $55 \sim 72^\circ C$ であり、光沢度5.0%以上であり、マゼンタ系着色剤を結着樹脂100重量部に対し $0.1 \sim 15.0$ 重量部含有し、該マゼンタトナー組成物の色度が $a^* 60.0 \sim 80.0$ ,  $b^* -12.0 \sim -32.0$ 及び $L^* 40.0 \sim 60.0$ であり、250メツシ

8

ユバス、350メツシュオンのキャリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が $-5 \sim -20 \mu c/g$ であることを特徴とするマゼンタ現像剤。

(6) マゼンタトナー組成物のDSCの吸熱ピーク値が $58 \sim 72^\circ C$ である特許請求の範囲第5項記載のマゼンタ現像剤。

(7) シアントナー組成物及び樹脂コートフエライトキャリアを有するシアン現像剤において、

該樹脂コートフエライトキャリアがフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアであり、

該シアントナー組成物はシアン系着色剤含有樹脂粒子及び流動性向上剤を含有し、該トナー組成物の体積平均粒径が $11.0 \sim 14.0 \mu$ であり、個数分布における $6.35 \mu$ 以下の粒径の粒子が30

9

10

個数%以下であり、体積分布における20.2 $\mu$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、凝集度が25%以下であり、見掛け密度が0.2~1.5g/cm<sup>3</sup>であり、該シアントナー組成物の100℃における見掛け粘度が10<sup>4</sup>~5 $\times$ 10<sup>5</sup>ポイズであり、90℃における見掛け粘度が5 $\times$ 10<sup>4</sup>~5 $\times$ 10<sup>5</sup>ポイズの範囲に有り、DSCの吸熱ピーク値が55~72℃であり、光沢度5.0%以上であり、シアン系着色剤を結着樹脂100重量部に対し0.1~15.0重量部含有し、該シアントナーの色度がa\*-8~-28.0、b\*-30.0~-50.0及びL\*39.0~59.0であり、250メツシユバス、350メツシユオンのキヤリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキヤリアに対する摩擦帯電量特性が-5~-20 $\mu$ c/gであることを特徴とするシアン現像剤。

## 11

り、該黒色トナー組成物の100℃及び90℃における見掛け粘度が10<sup>4</sup>~5 $\times$ 10<sup>5</sup>ポイズ、5 $\times$ 10<sup>4</sup>~5 $\times$ 10<sup>5</sup>ポイズの範囲に有り、DSCの吸熱ピーク値が55~72℃であり、該黒色トナー組成物の色度がa\*-3.5~6.5、b\*-6.0~4.0及びL\*26.0~36.0であり、250メツシユバス、350メツシユオンのキヤリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキヤリアに対する摩擦帯電量特性が-5~-20 $\mu$ c/gであることを特徴とする黒色現像剤。

(10) 黒色トナー組成物のDSCの吸熱ピーク値が58~72℃である特許請求の範囲第9項記載の黒色現像剤。

(11) イエロー系着色剤含有トナー及び流動性向上剤を有するイエロートナー組成物であり、該トナー組成物の体積平均粒径が11.0~14.0 $\mu$ であり、個数分布に

剤。

(8) シアントナー組成物のDSCの吸熱ピーク値が58~72℃である特許請求の範囲第7項記載のシアン現像剤。

(9) 黒トナー組成物及び樹脂コートフエライトキヤリアを有する黒色現像剤において、

該樹脂コートフエライトキヤリアがフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキヤリアであり、

該黒色トナー組成物は2種以上の着色剤を含有するトナー及び流動性向上剤を含有し、該黒色トナー組成物が波長900~1000nmの近赤外領域において反射率40%以上であり、該トナー組成物の体積平均粒径が11.0~14.0 $\mu$ であり、個数分布における6.35 $\mu$ 以下の粒径の粒子が30個数%以下であり、体積分布における20.2 $\mu$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、凝集度が25%以下であり、見掛け密度0.2~1.5g/cm<sup>3</sup>であ

## 12

おける6.35 $\mu$ 以下の粒径の粒子が30個数%以下であり、体積分布における20.2 $\mu$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、凝集度25%以下であり、見掛け密度0.2~1.5g/cm<sup>3</sup>であり、該イエロートナー組成物の100℃における見掛け粘度が10<sup>4</sup>~5 $\times$ 10<sup>5</sup>ポイズであり、90℃における見掛け粘度が5 $\times$ 10<sup>4</sup>~5 $\times$ 10<sup>5</sup>ポイズの範囲に有り、DSCの吸熱ピーク値が55~72℃であり、光沢度5.0%以上でありイエロー系着色剤を結着樹脂100重量部に対し0.1~12.0重量部含有し、該イエロートナー組成物の色度がa\*-6.5~-26.5、b\*73.0~93.0及びL\*77.0~97.0であり、250メツシユバス、350メツシユオンのキヤリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキヤリアに対する摩擦帯電量特性が-5~-



20  $\mu\text{c}/\text{g}$ であることを特徴とするイエロートナー組成物。

(12) イエロートナー組成物のDSCの吸熱ピーク値が58～72℃である特許請求の範囲第11項のイエロートナー組成物。

(13) マゼンタ系着色剤含有トナー及び流動性向上剤を含有するマゼンタトナー組成物であり、該トナー組成物の体積平均粒径が11.0～14.0  $\mu\text{m}$ であり、個数分布における6.35  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子が30個数%以下であり、体積分布における20.2  $\mu\text{m}$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、凝集度25%以下であり、見掛け密度0.2～1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ であり、該マゼンタトナー組成物の100℃における見掛け粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズであり、90℃における見掛け粘度が $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ ポイズの範囲にあり、DSCの吸熱ピーク値が55～72℃であり、光沢度5.0%以上であり、マゼンタ

系着色剤を結着樹脂100重量部に対し0.1～15.0重量部含有し、該マゼンタトナー組成物の色度が $a^* 60.0 \sim 80.0$ 、 $b^* -12.0 \sim -32.0$ 及び $L^* 40.0 \sim 60.0$ であり、250メツシユバス、350メツシユオンのキャリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が-5～-20  $\mu\text{c}/\text{g}$ であることを特徴とするマゼンタトナー組成物。

(14) マゼンタトナー組成物のDSCの吸熱ピーク値が58～72℃である特許請求の範囲第13項のマゼンタトナー組成物。

(15) シアン系着色剤含有トナー及び流動性向上剤を含有するシアントナー組成物であり、該トナー組成物の体積平均粒径が11.0～14.0  $\mu\text{m}$ であり、個数分布における6.35  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子が30個数%以下であり、体積分布における

15

20.2  $\mu\text{m}$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、凝集度25%以下であり、見掛け密度0.2～1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ であり、該シアントナー組成物の100℃及び90℃における見掛け粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズ、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ ポイズの範囲にあり、DSCの吸熱ピーク値が55～72℃であり、光沢度5.0%以上であり、シアン系着色剤を結着樹脂100重量部に対し0.1～15.0重量部含有し、該シアントナー組成物の色度が $a^* -8 \sim -28.0$ 、 $b^* -30.0 \sim -50.0$ 及び $L^* 39.0 \sim 59.0$ であり、250メツシユバス、350メツシユオンのキャリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が-5～-20  $\mu\text{c}/\text{g}$ であることを特徴とするシアントナー組成物。

(16) シアントナー組成物のDSCの吸熱ピ

16

ーク値が58～72℃である特許請求の範囲第15項のシアントナー組成物。

(17) 2種以上の着色剤を含有する黒色トナー及び流動性向上剤を含有する黒色トナー組成物であり、該黒色トナー組成物が波長900～1000 nmの近赤外領域において反射率40%以上であり、該トナー組成物の体積平均粒径が11.0～14.0  $\mu\text{m}$ であり、個数分布における6.35  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子が30個数%以下であり、体積分布における20.2  $\mu\text{m}$ 以上の粒径の粒子が9%以下であり、凝集度25%以下であり、見掛け密度0.2～1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ であり、該黒色トナー組成物の100℃における見掛け粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズであり、90℃における見掛け粘度が $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ ポイズの範囲にあり、DSCの吸熱ピーク値が55～72℃であり、該黒色トナー組成物の色度が $a^* -3.5 \sim 6.5$ 、 $b^* -$

17

18

6. 0 ~ 4. 0 及び  $1 \times 26. 0 \sim 36. 0$  であり、250メツシユバス、350メツシユオンのキヤリア粒子を70重量%以上有するフツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキヤリアに対する摩擦帯電量特性が $-5 \sim -20 \mu c/g$ であることを特徴とする黒色トナー組成物。

(18) 黒色トナー組成物のDSCの吸熱ピーク値が58~72℃である特許請求の範囲第17項の黒色トナー組成物。

(19) 潜像担持体上に静電潜像(A)を形成し、潜像担持体上の静電潜像(A)をカラートナー(A)を有するカラー現像剤(A)で現像し、潜像担持体上にカラートナー(A)の顯画像を得、転写材へカラートナー(A)の顯画像を転写し；

潜像担持体上に静電潜像(B)を形成し、潜像担持体上の静電潜像(B)をカラートナー(B)を有するカラー現像剤(B)で現像し、潜像担持体上にカラート

ナー(B)の顯画像を得、転写材へカラートナー(B)の顯画像を転写し；

潜像担持体上に静電潜像(C)を形成し、潜像担持体上の静電潜像(C)をカラートナー(C)を有するカラー現像剤(C)で現像し、潜像担持体上にカラートナー(C)の顯画像を得、転写材へカラートナー(C)の顯画像を転写し；

潜像担持体上に静電潜像(D)を形成し、潜像担持体上の静電潜像(D)をカラートナー(D)を有するカラー現像剤(D)で現像し、潜像担持体上にカラートナー(D)の顯画像を得、転写材へカラートナー(D)の顯画像を転写し；

カラートナー(A)、(B)、(C)及び(D)の顯画像を転写材に定着し、転写材上にマルチカラー画像を形成する画像形成方法であり、

前記カラー現像剤(A)、(B)、(C)、(D)のそれぞれは、特許請求の

19

範囲第2項のイエロー現像剤、特許請求の範囲第3項のマゼンタ現像剤、特許請求の範囲第4項のシアン現像剤及び特許請求の範囲第5項の黒色現像剤からなる群から選択される現像剤である(但しカラー現像剤(A)、(B)、(C)及び(D)は同一ではない)ことを特徴とする画像形成方法。

(20) 各色トナーのDSCの吸熱ピーク値が58~72℃である特許請求の範囲第19項の画像形成方法。

20

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はフルカラーまたはマルチカラー電子写真用トナーキットに関し、特にイエロー、マゼンタ、シアン、黒色トナーを用い、鮮明で広範囲の色調が得られるフルカラートナーキット、カラートナー組成物、現像剤及び画像形成方法に関する。

#### (従来の技術)

近年、複写機等においてモノカラー複写から

(下余白)

フルカラー（多色）複写への展開が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化も大きくなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol 22, No. 1 (1983) や「電子写真学会誌」Vol 25, No. 1, P52 (1986) のごとく色再現性、階調再現性の報告もある。

しかしテレビ、写真、カラー印刷物のように実物と直に対比されることはなく、又、実物よりも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

フルカラーまたはマルチカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

その方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次の

17

率が低い。例えば全現像剤中の1～5%しか用いられない場合もある。また現像効率を高めるために多量の現像剤を使用すると、現像器の大型化、重量化を引き起こし、複写機の小型軽量化には不適となる。

特にフルカラー複写機は最低3台の上記現像器を必要とするためフルカラー（またはマルチカラー）複写機のコンパクト化は望むべくもない。

画質的には磁気ブラシによる擦擦の跡が構目のように現像像に発生し、現像器内部でトナーとキャリアの強力な混合により、キャリアの帯電劣化を生じ非画像部にトナーが付着する所謂カブリが出やすいなどの問題点を有している。

複数回の現像を行い、同一支持体上に色の異なる数種のトナー層を重ね合わせを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき必要、かつ十分な条件としては下記の事項が挙げられる。  
(1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることはないように、定着時においてトナー粒子の形が判別出来ないほどに

19

で前述の工程を順次複数回行い、レジストレーションを合せつつ、同一支持体上にトナーを重ね合わせられ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

この時用いられる現像方法としては米国特許第2,618,552号記載のカスケード現像法、米国特許第2,874,063号記載の磁気ブラシ法、その他タッチダウン法などがある。

これらの中で、最も汎用的に用いられる方法は磁気ブラシ法である。該方法はキャリアとして銅、フェライトなど磁性を有する粒子を用いる。トナーと磁性キャリアとからなる二成分系現像剤は磁石の如き磁界発生手段を内包する円筒スリーブの如き現像剤担持体表面に保持され、その磁石の磁界により、現像剤をブラシ状に配列させる。この磁気ブラシが光導電層上の静電潜像面と接触すると、トナーがブラシから静電潜像へ引きつけられ、静電潜像が現像されるものである。

しかしこの方法は現像部における磁気ブラシ中の消費可能なトナーの割合が少ないため、現像効

18

率はほぼ完全な溶解に近い状態となる必要がある。

(2) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

(3) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有していなければならない。

またトナーに必要な電子写真特性として、下記事項が挙げられる。

(4) 環境依存性の少ない良好な帯電特性を有する必要がある。

(5) ホッパーから現像器への補給が円滑に行える好ましい搬送性を有し、かつキャリアや残留現像剤との混合しやすい好ましい搬送性及び混合性が必要である。

(6) 現像中、または貯蔵中にケーキングや凝集性を生じない保存安定性の良いトナーでなければならない。

けれども、今まで上記の性能を良好に満たした

20

カラートナーキットは提案されていないのが現状である。

例えば本発明者は特開昭59-26757号などで提案したごとく3原色の3種のトナーよりなるカラートナーキットを用いてフルカラー用トナーとして用いるものもある。

しかしながら、これらの組合せは色調再現に対して比較的バランスが取れているが、電子写真特性については、耐保存安定性以外の帯電特性や繰返し複写による耐久性についてはいまだ改善すべき点を有している。

さらに上記提案は3色のトナーの重ね合わせで黒色を得るために、これら3色の微妙な色調の差や現像-転写-定着時の重ね合わせの条件が黒色の色調に反映し、トナーの製造工程時の各カラートナーの色合せの複雑さや複写プロセスの現像-転写工程及び定着工程を精度の高いものとしなければならず、おのずと工程が複雑化し、コストアップの要因を形成していた。

また、特開昭53-68234号や米国特許第4,518,672

21

帯電特性や繰返し複写による耐久特性、トナー搬送性、保存特性について問題を有することになり、また逆にトナーとしての電子写真特性を重視すると、色味の悪い着色剤を選択せざるを得ないのである。すなわち色再現性と電子写真特性の両方を満足することは極めて難しいものである。

(発明の目的)

本発明者等はこれらの問題点を改良すべく鋭意研究の後、有用な3原色のトナーの他に墨入れ用として新たに黒トナーを開発して用いることにより、幅広い色再現性を持ち、かつ現像、定着工程において特に好ましい特性を発揮するフルカラートナーキット、フルカラー画像形成方法、カラートナー組成物、カラー現像剤に到達したものである。

本発明の目的は好ましい分光反射特性を有するフルカラートナーキット、カラートナー組成物、二成分系現像剤を提供することにある。

また別の目的はイエロー、マゼンタ、シアン、黒の4色カラートナーにおいて良好な混色性及び定着性を示し、幅広い色調再現性の得られるカラートナー

号等単色のカラートナーについての出願も多数あるが、フルカラー現像においては最低3色、好ましくは4色のトナーのカラーバランスが調和して取れていなければならない、一色だけの色再現性や電子写真特性を論じていても意味がない。

原理的には色の3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色が有れば、減色混合法によってほとんど全ての色を再現することが可能なはずであり、それゆえ現在市場の一般的なフルカラー複写機は3原色のカラートナーを重ね合わせて用いる構成となっている。これにより理想的にはあらゆる色をあらゆる濃度範囲で実現できるはずであるが、現実的にはトナーの分光反射特性、トナーの重ね合わせ時の混色性、減色混合による彩度の低下などいまだ改善すべき点を有している。

3色の重ね合わせで黒色を得ることは前述のようにさらに困難性を有している。これらのカラートナーの色調を決定する着色剤の選択において、前記6項目の内トナーの色相、分光反射特性、色再現に重点を置いた場合、電子写真特性を十分に付与できず、

22

組成物、フルカラートナーキット、二成分系現像剤、画像形成方法を提供することにある。

また別の目的は充分な摩擦帯電特性を持ったフルカラートナー、カラートナー組成物、二成分系現像剤を提供することにある。

また別の目的は搬送性の良好なフルカラートナーキット、カラートナー組成物、二成分系現像剤を提供することにある。

また別の目的は掃き目のないフルカラートナーキット、カラートナー組成物、二成分系現像剤を提供することにある。

また別の目的は飛散の少ないフルカラートナーキット、カラートナー組成物、二成分系現像剤を提供することにある。

また別の目的は画像品質を著しく高める光沢性の高いフルカラートナーキット、カラートナー組成物、二成分系現像剤、画像形成方法を提供することにある。

また別の目的は繰返し複写によっても、キャリアヘスペントしにくい耐久性にすぐれたフル

カラートナーキット、カラートナー組成物、二成分系現像剤、画像形成方法を提供することにある。

〔発明の概要〕

その特徴とするところは、少なくともイエロートナー組成物、マゼンタトナー組成物、シアントナー組成物及び黒色トナー組成物を有する多色電子写真用フルカラートナーキットにおいて、

該イエロートナー組成物は、イエロー系着色剤含有トナー及び流動性向上剤を有し、体積平均粒径  $11.0 \sim 14.0 \mu$ 、個数分布における  $6.35 \mu$  以下が 30 個数% 以下、体積分布における  $20.2 \mu$  以上が 9% 以下であり、凝集度 25% 以下であり、見掛け密度  $0.2 \sim 1.5 g/cm^3$  であり、該イエロートナー組成物の  $100^\circ C$  及び  $90^\circ C$  における見掛け粘度が  $10^4 \sim 5 \times 10^4$  ポイズ、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$  ポイズの範囲にあり、DSC の吸熱ピーク値が  $55 \sim 72^\circ C$  であり、光沢度 5.0% 以上であり、イエロー系着色剤を結着樹脂 100 重量部に対し  $0.1 \sim 12.0$  重量部含有し、該イエロートナー組成物の色度が  $a^* -$

$-6.5 \sim -26.5$ ,  $b^* 73.0 \sim 93.0$  及び  $L^* 77.0 \sim 97.0$  であり、250 メツシュバス、350 メツシユオンのキャリア粒子を 70 重量% 以上有するフツ素系樹脂—スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が  $-5 \sim -20 \mu c/g$  であり、

該マゼンタトナー組成物はマゼンタ系着色剤含有樹脂粒子及び流動性向上剤を含有し、体積平均粒径  $11.0 \sim 14.0 \mu$ 、個数分布における  $6.35 \mu$  以下が 30 個数% 以下、体積分布における  $20.2 \mu$  以上が 9% 以下であり、凝集度 25% 以下であり、見掛け密度  $0.2 \sim 1.5 g/cm^3$  であり、該マゼンタトナー組成物の  $100^\circ C$  及び  $90^\circ C$  における見掛け粘度が  $10^4 \sim 5 \times 10^4$  ポイズ、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$  ポイズの範囲にあり、DSC の吸熱ピーク値が  $55 \sim 72^\circ C$  であり、光沢度 5.0% 以上であり、マゼンタ系着色剤を結着樹脂 100 重量部に対し  $0.1 \sim 15.0$  重量部含有し、該マゼンタトナー組成物の色度が  $a^* 60.0 \sim 80.0$ ,  $b^* -12.0 \sim -32.0$  及び  $L^* 40.0 \sim 60.0$  であり、250 メツシュバス、350 メツシユオンのキャ

25

リア粒子を 70 重量% 以上有するフツ素系樹脂—スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が  $-5 \sim -20 \mu c/g$  であり、

該シアントナー組成物はシアン系着色剤含有樹脂粒子及び流動性向上剤を含有し、体積平均粒径  $11.0 \sim 14.0 \mu$ 、個数分布における  $6.35 \mu$  以下が 30 個数% 以下、体積分布における  $20.2 \mu$  以上が 9% 以下であり、凝集度 25% 以下であり、見掛け密度  $0.2 \sim 1.5 g/cm^3$  であり、該シアントナー組成物の  $100^\circ C$  及び  $90^\circ C$  における見掛け粘度が  $10^4 \sim 5 \times 10^4$  ポイズ、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$  ポイズの範囲にあり、DSC の吸熱ピーク値が  $55 \sim 72^\circ C$  であり、光沢度 5.0% 以上であり、シアン系着色剤を結着樹脂 100 重量部に対し  $0.1 \sim 15.0$  重量部含有し、該シアントナー組成物の色度が  $a^* -8 \sim -28.0$ ,  $b^* -30.0 \sim -50.0$  及び  $L^* 39.0 \sim 59.0$  であり、250 メツシュバス、350 メツシユオンのキャリア粒子を 70 重量% 以上有するフツ素系樹脂—スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が  $-5 \sim -20 \mu c/g$  であり、

27

26

該黒色トナー組成物は 2 種以上の着色剤を含有する樹脂粒子及び流動性向上剤を含有し、該黒色トナーが波長  $900 \sim 1000 nm$  の近赤外領域において反射率 40% 以上であり、体積平均粒径  $11.0 \sim 14.0 \mu$ 、個数平均分布の  $6.35 \mu$  以下が 30% 以下、体積平均分布の  $20.2 \mu$  以上が 9% 以下であり、凝集度 25% 以下であり、見掛け密度  $0.2 \sim 1.5 g/cm^3$  であり、該トナー組成物の  $100^\circ C$  及び  $90^\circ C$  における見掛け粘度が  $10^4 \sim 5 \times 10^4$  ポイズ、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$  ポイズの範囲にあり、DSC の吸熱ピーク値が  $55 \sim 72^\circ C$  であり、該黒色トナー組成物の色度が  $a^* -3.5 \sim -6.5$ ,  $b^* -6.0 \sim -14.0$  及び  $L^* 26.0 \sim 36.0$  であり、250 メツシュバス、350 メツシユオンのキャリア粒子を 70 重量% 以上有するフツ素系樹脂—スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する摩擦帯電量特性が  $-5 \sim -20 \mu c/g$  であることを特徴とするフルカラートナーキットにある。

さらに本発明は上記フルカラートナーキットに使用されている各色トナー組成物、各色トナー

組成物と樹脂コートフェライトキャリアとを有する二成分系現像剤を提供することを目的とするものである。

さらに、本発明の目的は、潜像担持体上に静電潜像(A)を形成し、潜像担持体上の静電潜像(A)をカラートナー(A)を有するカラー現像剤(A)で現像し、潜像担持体上にカラートナー(A)の顕画像を得、転写材へカラートナー(A)の顕画像を転写し；

潜像担持体上に静電潜像(B)を形成し、潜像担持体上の静電潜像(B)をカラートナー(B)を有するカラー現像剤(B)で現像し、潜像担持体上にカラートナー(B)の顕画像を得、転写材へカラートナー(B)の顕画像を転写し；

潜像担持体上に静電潜像(C)を形成し、潜像担持体上の静電潜像(C)をカラートナー(C)を有するカラー現像剤(C)で現像し、潜像担持体上にカラートナー(C)の顕画像を得、転写材へカラートナー(C)の顕画像を転写し；

潜像担持体上に静電潜像(D)を形成し、潜像担

持体上の静電潜像(D)をカラートナー(D)を有するカラー現像剤(D)で現像し、潜像担持体上にカラートナー(D)の顕画像を得、転写材へカラートナー(D)の顕画像を転写し；

カラートナー(A)、(B)、(C)及び(D)の顕画像を転写材に定着し、転写材上にマルチカラー画像を形成する画像形成方法であり、

前記カラー現像剤(A)、(B)、(C)及び(D)のそれぞれは、前述のイエロー現像剤、マゼンタ現像剤、シアン現像剤及び黒色現像剤からなる群から選択される現像剤である(但し、カラー現像剤(A)、(B)、(C)及び(D)は同一ではない)ことを特徴とする画像形成方法を提供することにある。

〔発明の具体的説明〕

第1図を参照して本発明に係るカラー電子写真方法を適用するフルカラー電子複写機の一例を説明する。

感光ドラム1上に適当な手段で形成された静電潜像は矢印の方向へ回転する回転現像ユニット2に取

り付けられた現像器2-1中の現像剤により可視化される。この現像トナーはグリツパー7によって転写ドラム6上に保持されている転写材に、転写帯電器8により転写される。

次に2色目として回転現像ユニットが回転し、現像器2-2が感光ドラム1に対向する。そして現像器2-2中の現像剤により現像され、このトナー画像も前記と同一の転写材上に重ねて転写される。

さらに3色目、4色目も同様に行われる。このように転写ドラム6は転写材を把持したまま所定回数だけ回転し所定色数の像が多重転写される。静電転写するための転写電流は、一色目<二色目<三色目<四色目の順に高めることが転写残留トナーを少なくするために好ましい。多重転写された転写材は、分離帯電器9により転写ドラム6より分離され、加熱加圧ローラ定着器10を経てフルカラー複写画像となる。

また、現像器2-1〜2-4に供給される補給トナーは各色ごとに具備した補給ホッパー3より、補給信号に基づいた一定量をトナー搬送ケーブル4を

経由し、回転現像ユニット2の中心にあるトナー補給筒5に搬送され各現像器に送られる。この補給トナーは現像器内で第2図の混合-搬送スクリュウ12により、所定の現像剤濃度となるようにあらかじめ現像器にある現像剤と均一混合される。

この時キャリアとトナーの混合比率は現像効果の上から極めて重要な要素である。

即ち磁石を内包するスリーブ表面に付着した現像剤は静電潜像を指擦してその潜像をトナーで顕像化する。その結果現像剤からトナーが徐々に消費され、キャリアに対するトナーの比率が低下し、即ち、現像剤の濃度が低下することとなり、次第に現像画像の濃度が薄くなる。そこでトナーを適宜補給するが、その場合トナーが適正以上に補給されると画像の濃度が濃くなり過ぎると共にカブリがふえる不都合を生ずる。従って好ましい色調の画像を連続して得るためには、現像剤の濃度を正確に検出することが必要となる。

従来、現像剤の濃度を自動的に制御する方法はいくつか知られている。例えば特公昭38-17245

号公報に於いて提案されている方法は、キャリアとトナーの色を違えておき、トナーの消費に従ってキャリアとトナーの混合体たる現像剤の混合色濃度が増加することを利用して、その変化を光学的に検知し、その変化に応じて現像剤へのトナーの補給を制御せしめ、現像剤濃度を一定に保つようにしたものである。

しかしながら、この方法はキャリアとトナーの色調が類似していると使用出来ない。一般に広く使用されている現像剤に於いてトナーとして結着樹脂にカーボン及び荷電制御剤を混合した黒色トナーを用い、キャリアとしては各種の鉄粉またはフエライト（例えば電解鉄粉、還元鉄粉、アトマイズ鉄粉、マグネタイト、Fe-Znフエライト、Fe-Coフエライトあるいはそれらの表面を酸化したものや表面処理をほどこしたもの等）が用いられている。

このようなキャリア及びトナーの拡散反射率は双方とも小さく、その差が少ないばかりか現像剤の反射光量が少なく現像剤濃度の検出として使用

することは困難であった。

本出願人は、正確に現像剤濃度を検知する方法として、先に現像剤の赤外域での反射もしくは透過濃度を検知する方法を提案した（特開昭53-107853号公報）。この方法によれば現像剤濃度による反射率の変化（即ち反射光量の変化）が大きいため、検出精度を良くすることができるだけでなく白黒コピー以外のカラーコピーにも使用できる等の利点をもっている。しかしながらこの方法はトナーの赤外域での反射、もしくは透過光を検出する為、従来黒色の着色剤として広く使用されているカーボンブラック、鉄黒、ニグロシン染料などを使用することができず、赤外域に反射もしくは透過のある着色剤を使用しなければならないという大きな問題点があった。

別な方法として、特開昭48-63727号公報、特開昭57-11936号公報に提案されるように赤外光を反射もしくは透過して、かつ黒色でない染料等の着色剤を2種以上適度に結着樹脂と配合し混合し混練し、黒色化したトナーを用いる方法が

ある。黒色でない色材を組合せることにより実質的に黒色トナーを得ることは可能である。

しかしながら前記提案等は、ただ単に適当な色材を混合することにより、黒色を発色させることのみを主眼としており、電子写真特性を考慮していない。

すなわち特開昭48-63727号公報及び特開昭57-11936号公報に於いては、着色剤以外の電子写真特性に影響をあたえる因子については具体的に記載されていない。

しかるに本発明者らは、近赤外の領域で充分分光反射特性を有し且つ電子写真特性も合わせ持ったフルカラートナー及び該トナーを有する二成分現像剤を提案するものである。

イエロー、マゼンタ、シアン、黒色の各トナーは近赤外領域（特に900～1000nm）の範囲で40%以上の分光反射率を持つことが好ましく、より好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上の分光反射率を有するものが良い。

理論的にはトナーとキャリアの分光反射率の差

が微小でもあれば良いはずであるが、40%以下の場合、検出装置の持つ検出能力すなわちファイバーの分光透過率、ダイクロイックミラーの分光透過率、電気信号処理回路のS/N比、検出装置の組立て公差など、検出精度を決定する因子の総合力の限界以下となり、キャリアとトナーを安定的に識別することが出来ず定量的に現像剤濃度を定められなくなる。

フルカラー複写機は複数のカラートナーの組合せで機能するのであるから、一色のトナーでも前記分光反射率の差が40%以下であっては良好な画質及び画質の維持を期待することはできない。

トナー組成物の搬送性及びキャリアとの混合性に密接に作用するトナー組成物の凝集度は25%以下、好ましくは20%～10%、より好ましくは10%～10%が良い。

凝集度は流動性を示す目安の一つであり、値が高ければ高いほど流動性が悪く、低すぎると流動性が良すぎて装置内でトナー飛散が生じる傾向が高まる。

第2図は本発明のフルカラートナーを用いる補給現像系の一例である。結果として、フルカラートナーキットが装置内で形成されている。搬送-混合スクリー12を介して補給トナーと現像器内にあらかじめある現像剤とを均一混合せしめる時、凝集度が25%以上であると、現像剤との混合性、即ちすでにキャリア表面に幾分かトナーが静電的に付着している粒子集合体中への補給されたトナーの混合性が悪くなり、結果として短時間で一定かつ均一な現像剤濃度を達成できなくなり、現像剤中で部分的にトナー濃度の高低が生じる。

これは現像スリーブ13上で現像剤に現像能力の強弱が生じ、同一潜像電位に対し不均一な現像を行い画質的に部分的なカブリや濃度ムラなどの問題点を生じることとなる。

また逆に凝集度が1.0%以下であると、現像時、現像スリーブ13からの機内飛散を助長し、帯電コロトロンワイヤーを汚染する原因となる。さらにはあまり流動性が良すぎてトナー搬送ケーブル4中を噴流状態でトナーが通過しトナー補給筒5中

であふれる現象が発生しやすくなる。

補給ホッパー3から現像器2へのトナー補給は、現像剤濃度検出器からの信号に合わせて、トナー搬送ケーブル4中の供給スクリー16が一定時間回転して行う構成となっているが、トナー組成物の見掛け密度が0.2以下であると、供給スクリー16へのトナーの滞留が不十分となり、スクリー16が一定時間回転しても必要量より多量のトナーが現像器内に供給される。

またトナー組成物の密度が1.5以上であるとスクリー16に滞留しすぎ、トナー搬送ケーブルのつまりやそれによる過負荷のため供給スクリー16の切断が起きる。そのため見掛け密度として好ましい範囲は0.25~1.0であり、より好ましくは0.3~0.8である。

本発明の凝集度、見掛け密度を達成する手段としては、好ましい流動性を有する結着樹脂粒子や、又本発明の明細書で述べられている流動性向上剤の種類、添加量、本発明の好ましい該カラートナーの粒度分布、さらには含有される着色剤が樹脂粒

子表面へ移行し露出する量、換言すれば着色剤の結着樹脂中への相溶性の良否、着色剤の種類などを選択・制御することにより得ることができる。

本発明に用いられるカラートナーまたはトナー組成物は、体積平均径 $11.0\mu\sim 14.0\mu$ 、好ましくは $11.5\mu\sim 13.5\mu$ 、より好ましくは $11.7\mu\sim 13.3\mu$ であり、個数平均分布の6.35%以下が30個数%以下、好ましくは25個数%以下、より好ましくは20個数%以下であり、体積平均分布の20.2%以上が9重量%以下、好ましくは7重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

体積平均径 $14.0\mu$ 以上かつ/または体積平均分布の20.0%以上が9%以上となると、画像のガサツキや文字部のにじみ、所謂飛び散りが悪化する傾向が高まる。

又、個数平均分布の6.35%以下の分布量、所謂微粉量は飛散量と密接に結びついており、30%以上の微粉量は、より好ましい態様の18%微粉量に対し2倍以上の飛散量となることが知見されている。これらは、帯電器ワイヤーの汚染、現像剤

濃度検出器ファイバー部の汚染、飛散物の摺動部への蓄積による可動不能さらには飛散トナーが感光ドラム上の静電潜像の非画像部に付着し、カブリやクリーニング不良の原因となるなど複写機の耐用寿命を著しく縮めることとなる。

本発明者らの検討によると、飛散量が2倍になると耐用寿命及び定期清掃の間隔は $1/2\sim 1/4$ 以下と顕著に悪化することが判明している。

また体積平均径 $11.0\mu$ 以下となると、トナー製造時超微粉が増し、カブリや画質劣化を招くと同時にトナー製造工程中、粉砕工程に多大な時間とエネルギーを必要としコストアップにつながることになる。

本発明のトナー組成物及び二成分系現像剤を、例えば以下の現像方法(以後J/B現像と称する)に適用した場合はきわめて好ましい結果が得られる。

フルカラー現像において、イエロー、マゼンタ、シアン及び黒色の各トナーまたはトナー組成物の粒度、粒度分布、凝集度、見掛け密度、摩擦帯電量、見



掛け粘度等は、同一画像形成方法を使用する必然性から実質的に同等の値を持つことが好ましい。そのため、前述の如く、色剤、荷電制御剤、流動性向上剤等の種類及び添加量をそれぞれ適正化することが好ましい。但し、熱ローラ定着システムにおけるコールドオフセット及び耐オフセット性を考慮した場合、転写材側の最下層のトナーの見掛け粘度（例えば90℃）を他の上層のトナーよりも低くすることは好ましい。

すなわち、第2図に於いて現像スリーブ13と静電潜像を有する感光ドラム1の間に交流成分と直流成分からなるバイアス電界を印加される現像領域において、現像スリーブ13と感光ドラム1とで形成される空間の容積に対して該現像スリーブ13の現像部のキャリアの占める容積（体積比率）が1.5～40%であり、好ましくは2.0～30%であり、前記交流成分の電界を周波数1000～3000Hzとし、ピークトウピーク電圧（好ましくは1000～2500Vpp）を静電潜像を破壊せず且つ現像領域において、トナーを前記現像スリーブ13と感光

41

またJ/B現像における現像スリーブ上のトナーの帯電量は、スリーブ上から該現像剤を直接吸収し、トナーとキャリアを分別した後、トナーをフアラデーゲージに導くことにより測定される。本発明の現像剤を使用した場合のJ/B現像におけるスリーブ上の現像剤中のトナーの帯電量の好ましい値は、 $-5 \sim -30 \mu\text{c/g}$ の値を挙げることができる。

この現像方法は現像効率が高く、装置の軽量化及び／又は小型化の面で非常に有用であり、フルカラー複写機の小型化には好ましいものである。画質的には高画像濃度を得ることが出来、又、負性現像が少なく、カブリが少ない現像方法である。250メツシユバス、350メツシユオンのキャリア粒子が70重量%以上有するフツ素系樹脂—スチレン系樹脂コートフエライトキャリアに対する本発明のカラートナーまたは組成物の摩擦帯電量特性の範囲は $-5 \sim -20 \mu\text{c/g}$ 、好ましくは $-9 \sim -18 \mu\text{c/g}$ 、より好ましくは $-10 \sim -17 \mu\text{c/g}$ である。

43

ドラム1間を移動させる電圧とし、該現像部において、現像スリーブ13上のトナー及びキャリア表面に付着するトナーを感光ドラム1に転移させて、潜像を現像する。

本発明において、現像領域とは現像スリーブから静電潜像担持体である感光ドラムへトナーが転移または供給される領域をいう。この現像方式がJ/B現像である。

上記現像部に存在するキャリアの体積比率は $(M/h) \times (1/\rho) \times [C/(T+C)]$ で求めることができる。

ここでMは現像スリーブの単位面積当りの現像剤の塗布量（ $\text{g/cm}^2$ ）、hは現像部空間の高さ（cm）、 $\rho$ はキャリアの真密度（ $\text{g/cm}^3$ ）、 $C/(T+C)$ はスリーブ上の現像剤中のキャリアの重量割合（%）である。

本発明のキット及び現像剤を使用した場合の一例として、Mが $0.02 \sim 0.05 \text{ g/cm}^2$ 、hが $0.02 \sim 0.05 \text{ cm}$ 、 $\rho$ が $4 \sim 5 \text{ g/cm}^3$ 、 $C/(T+C)$ が85～95%の値を挙げることができる。

42

上記コートフエライトキャリアはJ/B現像におけるカラートナーまたは組成物の帯電特性を特長的に引き出す効果を有するものである。

$-5 \mu\text{c/g}$ 以下であると、現像時に現像スリーブからの飛散がはなはだしく、高温高湿環境（30℃、80%RH）下では複写機内の飛散を引き起し実質的に実用困難となる。

また $-20 \mu\text{c/g}$ 以上であると、実質的に常温低湿環境（20℃、10%RH）下でキャリア表面上にトナーが静電的に強固に付着し静電潜像を有する感光ドラム上へのトナーの転移が極めて困難となる。第3図にその実施例1及び比較例2のトナーの摩擦帯電量における環境依存性の傾向を示す。

フルカラー複写におけるカラートナーにおいて混色性の観点からトナーの定着性はきわめて重要な因子である。

転写支持体上で多層にトナーが積層し、1回の定着（例えば、加熱加圧ローラまたは接触加熱定着）で混色を行い、転写材上のトナー被覆量に応じて多種の色を発現させるのであるから、顕微

44

鏡下でトナー粒子が判別しうる程度に悪い定着性であると、光に対し定着トナー粒子が乱反射し、その結果彩度の低下したにごりのある画像となり、ひいては色再現性の低下を招くことになる。

また OHP フィルムへの複写した場合、トナーの定着性が悪いと光の透過性が悪く、反射光ではほぼ希望の色調が再現されているにもかかわらず、透過光では暗灰色となる場合がある。

ただ定着性のみを考慮すると高温オフセット、定着ローラへの転写紙の巻きつきが発生しやすく、それを防止するために多量のオイルを塗布する装置の具備による定着器の複雑化やコストアップを招く。さらに、はなはだしくは複写画像へのオイル跡により品質の低下を招来することになる。

しかるに本発明は 90℃ における見掛け粘度が  $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  ポイズ、好ましくは  $7.5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$  ポイズ、より好ましくは  $10^5 \sim 10^6$  ポイズであり、100℃ における見掛け粘度は  $10^4 \times \sim 6 \times 10^5$  ポイズ、好ましくは  $10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  ポイズ、より好ましくは  $10^4 \sim 2 \times 10^5$  ポイズの条件を満足する

シヤープメルト性を有することにより、カラートナーの定着性、混色性及び耐高温オフセット性を保障するものである。

特に 90℃ におけるトナーまたはトナー組成物の見掛け粘度  $P_1$  と 100℃ における見掛け粘度  $P_2$  との差の絶対値が、 $2 \times 10^4 < |P_2 - P_1| < 4 \times 10^4$  の範囲にあるのが好ましい。

また同時に DSC (示差熱分析) 測定における吸熱ピーク値も定着性と相関しており、あまりに高すぎるピーク値は定着性を悪化せしめ、低すぎる場合は保存性に問題があり、特に船輸送時、船倉内での高温環境下ではトナーボトル中でのトナーのプロツキングを生じる場合がある。

しかるにカラートナーの定着性に対しては、この 90℃ の見掛け粘度、100℃ の見掛け粘度及び DSC における吸熱ピーク温度の両者が満足せしめられなければ良好な結果は期待できない。

本発明において DSC の吸熱ピークの温度が 55 ~ 72℃、好ましくは 58 ~ 72℃、さらに好ましくは 61 ~ 70℃、より好ましくは 70 ~ 62℃ の範囲内

にあることが望ましい。

本発明の 90℃、100℃ における見掛け粘度及び DSC の吸熱ピーク値を達成するためには、結着樹脂のモノマー組成、モノマー種、架橋剤、重合開始剤または重合促進剤の選択又製造条件を慎重に設定しなければならない。一般の印刷物や写真は、その表面にかなり光沢を有しており、それは画像品質を高める働きをしている。

フルカラーまたはマルチカラー複写方法においてカラー電子写真画像の品質を高める上で画像光沢性は印刷、写真などの場合よりは、はるかに重要である。

その光沢性の範囲は 5.0% 以上、より好ましくは 7.0% 以上である。5.0% 以下であると色調再現性も悪く画像が沈んだ、くすみのあるものとなり、画像品質を著しく下げるものである。

この光沢度は、結着樹脂の熱的特性及び含有される着色剤の樹脂への相溶性と密接に相関しており、好ましい態様を得るためにはトナー原料の混練特性、分散性などをも考慮する必要がある。

カラートナーを用いる場合、その色度は色再現性の範囲を決定するものであり、イエロー、マゼンタ、シアン、黒色等各色がバランスが取れていなければならない。

イエロー、マゼンタまたはシアントナーが極端に彩度が低下していたり、色相がズレていたりすると色再現性の自由度が極めて限定されてしまう。その場合、第 4 図に示す如きカラーヘキサゴンの形状が歪つになり、内部面積が狭くなり、色再現性の自由度が限定されてしまう。

グリーンはシアンとイエローの各トナーの重ね合せにより得られるが、他の重ね合せ色、即ちブルー、レッドに比較してグリーンは最も彩度が低下しやすいものである。

そのためシアン、イエローの色度が一定レベル以上でなければ良好な色調と彩度を有したグリーンは得られにくい。

そのため着色剤の選択は可能な限り彩度が大きく、かつカラーバランスを考慮したものではなく、具体的には第 4 図の色度カラーサークル

が正六角形に近い形状を有し、最大面積が得られるように着色剤を選ばなければならない。

又さらに現像剤検知において充分キャリアと区別しうる、反射率が40%以上であるような着色剤でなければならない。

そのため本発明に用いられる各トナーまたはトナー組成物の色度の範囲は下記の値を有することが必要である。

イエロートナー：

a\* は -6.5~-26.5、好ましくは-11.5~-21.5、さらに好ましくは-12.5~-20.5、  
b\* は 73.0~93.0、好ましくは78.0~88.0、  
さらに好ましくは79.0~87.0、  
L\* は 77.0~97.0、好ましくは82.0~92.0、  
さらに好ましくは83.0~91.0、

マゼンタトナー：

a\* は 60.0~80.0、好ましくは65.0~75.0、  
さらに好ましくは66.0~74.0、  
b\* は -12.0~-32.0、好ましくは-17.0~-27.0、さらに好ましくは-18.0~-26.0、

49

色度図上でシアンの座標とゼロ点及びイエローの座標とゼロ点とを各々直線で結び、その2本の直線によって形成される角度を意味するものである。シアンとマゼンタの場合及びマゼンタとイエローの場合も同様である。

本発明のトナー用結着樹脂としては、本発明の要旨を損わない範囲で以下のものを使用することができる。

例えばポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル

L\* は 40.0~60.0、好ましくは40.0~55.0、  
さらに好ましくは44.0~54.0、

シアントナー：

a\* は -8~-28.0、好ましくは-10.0~-27.0、  
さらに好ましくは-14.0~-25.0、  
b\* は -30.0~-50.0、好ましくは-33.0~-45.0、さらに好ましくは-35.0~-44.0、  
L\* は 39.0~59.0、好ましくは44.0~59.0、  
さらに好ましくは46.0~57.0、

黒色トナー：

a\* は -3.5~6.5、好ましくは-2.0~5.5、  
b\* は -6.0~4.0、好ましくは-5.0~3.0、  
L\* は 26.0~36.0、好ましくは27.0~35.0

さらに、本発明の各色トナーの関係は、色度図上において以下の条件を満たすことが好ましい。

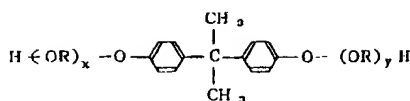
- (i) シアンとイエローとがなす角度 :  $146^{\circ} \pm 15^{\circ}$
  - (ii) シアンとマゼンタとがなす角度 :  $95^{\circ} \pm 15^{\circ}$
  - (iii) マゼンタとイエローとがなす角度 :  $120^{\circ} \pm 10^{\circ}$
- ここで、シアンとイエローとがなす角度とは、

50

酸エステル共重合体（スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂（スチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体）、塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェニール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等がある。本発明のトナーにおいて、特に好ましい樹脂としてはスチレン-アクリル酸エステル系樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル系樹脂、ポリエステル樹脂がある。

特に、

次式



(式中 R はエチレンまたはプロピレン基であり、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ 1 以上の正の整数であり、かつ  $x + y$  の平均値は 2~10 である。) で代表されるビスフェノール誘導体もしくはその置換体をジオール成分とし、2 価以上のカルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリツト酸、ピロメリツト酸など)とを少なくとも共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

本発明に使用されるキャリアとしては、例えば表面酸化または未酸化の鉄または鉄とニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の

金属及びそれらの合金または酸化物及びフェライトなどが使用できる。又はその製造方法として特別な制約はない。

又、上記キャリアの表面を樹脂等で被覆する系は、前述の J/B 現像法において特に好ましい。その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法が適用できる。

キャリア表面への固着物質としてはトナー材料により異なる。例えば、固着物質としてポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ジターシャリーブチルサリチル酸の金属錯体、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアシド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ微粉末、アルミナ微粉末などを単独或は複数で用いるのが適当であるが、必ずしもこれに制約されない。

上記化合物の処理量は、キャリアが前記条件を

53

満足するよう適宜決定すれば良いが、一般には総量で本発明のキャリアに対し 0.1~30 重量% (好ましくは 0.5~20 重量%) が望ましい。

これらキャリアの平均粒径は 20~100  $\mu$ 、好ましくは 25~70  $\mu$ 、より好ましくは 30~65  $\mu$  を有することが好ましい。

特に好ましい態様としては、Cu-Zn-Fe の 3 元系のフェライトであり、その表面をフツ系樹脂とスチレン系樹脂の如き樹脂の組み合わせで被覆するのが良い。例えばポリフッ化ビニリデンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂; ポリテトラフルオロエチレンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂、フツ系系共重合体とスチレン系共重合体; などを 90:10~20:80、好ましくは 70:30~30:70 の比率で混合した混合物をフェライト粒子に、0.01~5 重量%、好ましくは 0.1~1 重量% コーティングしたものであり、250 メツシュ (Tyler) パス、350 メツシュ (Tyler) オンのキャリア粒子が 70 重量% 以上ある上記平均粒径を有するコートフェライトキャリアであるも

54

のが挙げられる。該フツ系系共重合体としてはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体 (10:90~90:10) が例示され、スチレン系共重合体としてはスチレン-アクリル酸 2-エチルヘキシル (20:80~80:20)、スチレン-アクリル酸 2-エチルヘキシン-メタクリル酸メチル (20~60:5~30:10~50) が例示される。

上記条件を満足するコートフェライトキャリアは粒径分布がシャープであり、本発明のカラートナーに対し好ましい摩擦電荷または摩擦帯電性が与えられ、さらに現像剤の電子写真特性を向上させる効果がある。

本発明に係るカラートナーとキャリアを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、5.0 重量%~15 重量%、好ましくは 6 重量%~13 重量% にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が 5.0% 以下では得られるトナー画像の画像濃度が低くなり、15% 以上ではカブリや機内飛散を増加せし

55

—650—

56

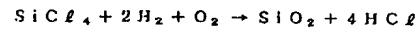
め、現像剤の耐用寿命を短める傾向がある。

本発明に用いられる流動性向上剤としては、着色剤含有樹脂粒子からなるトナーに添加することにより、流動性が添加前と比較して増加しうるものである。

例えばフッ素系樹脂粉末（すなわちフッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末など）；または脂肪酸金属塩（すなわちステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛など）；又は金属酸化物（すなわち酸化亜鉛粉末など）；又は微粉末シリカ（すなわち湿式製法シリカ、乾式製法シリカ、それらシリカにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルなどにより表面処理をほどこした処理シリカなど）がある。

好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。例えば四塩化ケイ素ガスの酸素雰囲気中における熱分解酸化反応を利用する

もので、下記反応式で示される。



又、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能である。

その粒径は平均の一次粒径として、 $0.001 \sim 2 \mu$ の範囲内である事が望ましく、特に好ましくは $0.002 \sim 0.2 \mu$ の範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

本発明に用いられるケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

AEROSIL	130
(日本アエロジル社)	200
	300
	380
	T600

57

	MOXI70
	MOX80
	COK84
Ca O - Sil	M-5
(CABOT Co.社)	MS-7
	MS-75
	HS-5
	EH-5
Wacker HDK N 20	V15
(WACKER-CHEMIE GMBH社)	N20E
	T30
	T40
D-C Fine Silica	
(ダウコーニングCo.社)	
Fransol	
(Fransil社)	

59

58

さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体を疎水化処理した疎水性シリカ微粉体を用いることがより好ましい。該疎水性シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が38～80の範囲の値を有するものが特に好ましい。

疎水化方法としてはシリカ微粉体と反応、あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。

好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフエニルジクロルシラン、ヘンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 $\alpha$ -クロルエチルトリクロルシラン、 $p$ -クロルエチルトリクロル

60

シラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

疎水性シリカ微粉体の粒径としては0.003~0.1 $\mu$ の範囲のものを使用することが好ましい。市販品としては、クラノックス-500(タルコ社)、AEROSIL R-972(日本アエロジル社)などがある。

トナーへの添加量としては、トナー100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5

重量部である。0.01重量部以下では流動性向上に効果はなく、10重量部以上ではカブリや文字のにじみ、機内飛散を助長する傾向が高まる。

本発明の目的に適合する着色剤としては下記の顔料又は染料が挙げられる。尚、本発明において耐光性の悪いC.I.Disperse Y164, C.I.Solvent Y77及びC.I.Solvent Y93の如き着色剤は、推奨できないものである。

染料としては、例えばC.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベシツクレッド1、C.I.モーダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベシツクブルー3、C.I.ベシツクブルー5、C.I.モーダントブルー7等がある。

顔料としては、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオ

61

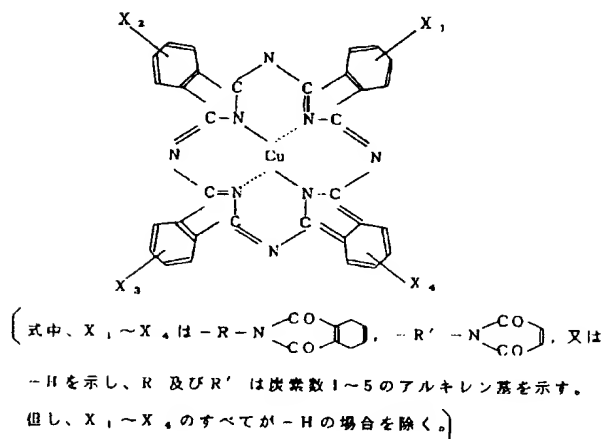
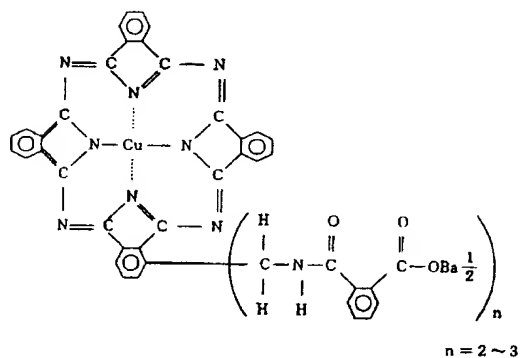
ツチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、フクロシアニブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC等がある。

好ましくは顔料としてはジスアゾイエロー、不溶性アゾ、銅フクロシアニン、染料としては塩基性染料、油溶性染料が選んでいる。

特に好ましくはC.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー16、カルボキシベンズアミドメチル基を2~3個有する銅フクロシアニン顔料又は下記で示される構造式(I)を有する、フクロシアニン骨格にカルボキシベンズアミドメチル基を2~3個置換したBa塩である銅フクロシアニン顔料などである。

63

62



64

染料としてはC.I.ソルベントレッド49、C.I.ソルベントレッド52、C.I.ソルベントレッド109、C.I.ベシツクレッド12、C.I.ベシツクレッド1、C.I.ベシツクレッド3bなどである。

その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.1~12重量部、さらに好ましくは0.5~7重量部が良い。

12重量部以上であると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、又、画像としては人間の肌の再現性に劣る。

その他のマゼンタトナー、シアントナーについては、結着樹脂100重量部に対しては15重量部以下、好ましくは0.1~15重量部、より好ましくは0.1~9重量部が好ましい。

特に2色以上の着色剤を併用して用いる黒色トナーの場合、20重量部以上の総着色剤量の添加はキャリアへのスペント化を生じやすくなるのみではなく、着色剤がトナー表面に数多く露出することに

よるトナーのドラムへの融着が増加し、さらに定着性及び耐オフセット性が不安定化する。したがって、黒色トナーにおいて着色剤の量は結着樹脂100重量部に対して3~15重量部が好ましい。

黒色トナーを形成するための好ましい着色剤の組合わせとしては、ジスアゾ系イエロー顔料、モノアゾ系レッド顔料及び銅フタロシアニン系ブルー顔料の組合わせがある。各顔料の配合割合はイエロー顔料、レッド顔料及びブルー顔料の比が1:1.5~2.5:0.5~1.5が好ましい。ジスアゾ系イエロー顔料としては、C.I.ピグメントイエロー13または17が好ましく、モノアゾ系レッド顔料としてはC.I.ピグメントレッド5または7が好ましく、銅フタロシアニン系ブルー顔料としてはC.I.ピグメントブルー15が好ましい。

本発明に係るトナーには、負荷電特性を安定化するために、荷電制御剤を配合することも好ましい。その際トナーの色調に影響をあたえない無色または淡色の負荷電性制御剤が好ましい。負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の

金属錯体（例えば、ジーターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯体<sup>アルミニウム錯体</sup>または亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には、結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部添加するのが良い。

以下に本発明のトナー組成物またはトナーに係る各物性の各測定法(1)~(10)について述べる。

#### (1) 粒度分布測定:

測定装置としてはコールターカウンターTA-11型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布、個数平均及び体積平均を出力するインターフェイス（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し電界液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

測定法としては前記電界水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を0.5~50mg、好ましくは2~20mg

加える。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-11型により、アパチャーとして100μアパチャーを用いて2~40μの粒径を有する粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

これら求めた体積分布及び個数分布より、体積平均粒径、個数分布における6.35μ以下の粒径を有するトナー粒子の個数%、体積分布における20.2μ以上の粒径のトナー粒子の重量%の各値を算出する。

#### (2) 凝集度測定:

試料（外添剤を有するトナーであるトナー組成物）の流動特性を測定する一手段として凝集度をを用いるものであり、この凝集度の値が大きいほど試料の流動性は悪いと判断する。

測定装置としては、パウダーテスター（細川ミクロン社製）を用いる。

測定法としては、振動台に200メツシュ、100

メツシュ、60メツシュのフルイを目開の狭い順に、すなわち60メツシュフルイが最上位にくるように200メツシュ、100メツシュ、60メツシュのフルイ順に重ねてセットする。

このセットした60メツシュフルイ上に正確に秤量した試料5gを加え、振動台への入力電圧を21.7Vになるようにし、その際の振動台の振幅が60~90 $\mu$ の範囲に入るように調整し(レオスタット目盛約2.5)、約15秒間振動を加える。その後、各フルイ上に残った試料の重量を測定して下式にもとずき凝集率を得る。

$$\begin{aligned} \text{凝集率}(\%) = & \frac{60\text{メツシュフルイ上の試料重量}}{5\text{g}} \\ & \times 100 + \frac{100\text{メツシュフルイ上の試料重量}}{5\text{g}} \times 100 \times \frac{3}{5} \\ & + \frac{200\text{メツシュフルイ上の試料重量}}{5\text{g}} \times 100 \times \frac{1}{5} \end{aligned}$$

尚、試料は23℃、60%RHの環境下で約12時間放置したものを用い、測定環境は23℃、60%RHである。

69

#### (4) 見掛け粘度測定:

フローテスターCFT-500型(島津製作所製)を用いる。試料は60meshバス品を約1.0~1.5g秤量する。これを成形器を使用し、100kg/cm<sup>2</sup>の加重で1分間加圧する。

この加圧サンプルを下記の条件で、常温常湿下(温度約20~30℃、湿度30~70%RH)でフローテスター測定を行い、湿度-見掛け粘度曲線を得る。得られたスムーズ曲線より、90℃、100℃の見掛け粘度を求めそれを該試料の温度に対する見掛け粘度とする。

RATE TEMP	6.0	D/M (°C/分)
SET TEMP	70.0	DEG (°C)
MAX TEMP	200.0	DEG
INTERVAL	3.0	DEG
PREHEAT	300.0	SEC (秒)
LOAD	20.0	KGF (kg)
DIE (DIA)	1.0	MM (mm)
DIE (LENG)	1.0	MM
PLUNGER	1.0	CM <sup>2</sup> (cm <sup>2</sup> )

71

#### (3) 見掛け密度測定:

パウダテスター(細川ミクロン製)を用い、見掛け密度を測定する。測定としては、振動台に60メツシュフルイをセットし、その真下にあらかじめ重量を測定した見掛け密度測定用カップ(内容量100cc)を置く。

次にレオスタット目盛を2.0に合せ振動を開始する。この振動している60メツシュフルイ上部から静かに測定試料を、前記測定用カップに入るように流出させる。

カップに山盛に試料が充填されたら、振動を停止し、山盛のカップ上面をブレードによりすり切り、天秤により正確に秤量する。

測定用カップは100ccの内容量となっているため見掛け密度(g/cm<sup>3</sup>) = 試料の重量 ÷ 100より求めることができる。

尚、試料は23℃、60%RHの環境下で約12時間放置したものを用い、測定環境は23℃、60%RHである。

70

#### (5) 色度測定:

イエロー、マゼンタ、シアン、黒色及びマゼンタ=イエローの重ね合せ色であるレッド、マゼンタ=シアン、シアン=黒色の重ね合せ色であるブルー、シアン=イエローの重ね合せ色であるグリーンの計7色のベタ画像を準備する。

この時、ベタ画像を作成する方法としては、レーザーカラー複写機(キヤノン製)を用い、イエロー、マゼンタ、シアン、黒色の現像剤濃度を9~10%に設定し、電位コントラスト150~250Vで23℃、60%RH環境下で画出しした画像を用いることが好ましい。

これらのベタ画像をCA-35型高速分光光度計(村上色彩研究所製)により、390~730nmの範囲で分光反射率を測定する。

尚、測定時に用いる転写紙はサンフラワー紙の如き普通紙を用い、画像濃度はRD-914型反射濃度計(マクベス社製)を使用するのが好ましい。

72



次に、JIS規格Z-8722、「2度視野XYZ系による物体色の測定方法」にもとづき、各試料のX、Y、Zの刺激値を求め、色度(a\*, b\*, L\*)を求める。

すなわち、まず光源としてC光源、等色関数として2度視野、試料の390~730nmまでの10nmおきの分光反射率より下式に従いX、Y、Zの刺激値を求める。

$$X = \sum_{390}^{730} R(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda)$$

$$Y = \sum_{390}^{730} R(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)$$

$$Z = \sum_{390}^{730} R(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda)$$

但し、C光源をS(λ)、等色関数を $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ 、試料の分光反射率をR(λ)とする。

さらに、これらX、Y、Z値より次式から色度(a\*, b\*, L\*)を得る。

$$a^* = 500 [(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}]$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}]$$

$$L^* = 116 (Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

但しX<sub>0</sub>、Y<sub>0</sub>、Z<sub>0</sub>は光源色の刺激値であり、

$$X_0 = \sum_{390}^{730} S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda)$$

$$Y_0 = \sum_{390}^{730} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)$$

$$Z_0 = \sum_{390}^{730} S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \quad \text{とする。}$$

(6) DSCによる吸熱ピーク値測定：

DSCとは示差熱分析法の略である。

本発明に於いては、示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い測定する。

測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

これをアルミパン中に入れ、リフアレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30℃~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られた温度を、本発明の吸熱ピーク値とする。

73

(7) 摩擦帯電量測定：

測定法を図面を用いて詳述する。

第6図はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。まず、底に500メツシュのスクリーン23のある金属製の測定容器22に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比1:9の混合物を50~100mg容量のポリエチレン製のビンに入れ、約10~40秒間手で振盪し、該混合物(現像剤)約0.5~1.6gを入れ金属製のフタ24をする。このときの測定容器22全体の重量を秤りW<sub>1</sub>(g)とする。次に、吸引機21(測定容器22と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口27から吸引し風量調節弁26を調整して真空計25の圧力を250mmAqとする。この状態で充分に(好ましくは約2分間)吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計29の電位をV(ボルト)とする。コンデンサー28の容量をC(μF)とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤りW<sub>2</sub>(g)とする。このトナーの摩擦帯電量(μc/g)は下式の如く計算される。

75

74

$$\text{トナー組成物またはトナーの摩擦帯電量}(\mu\text{c/g}) = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

(但し測定条件は23℃, 60%RHとする。)

また測定に用いるキャリアは250メツシュ(Tyler)パス、350メツシュ(Tyler)オンのキャリア粒子が70重量%以上、好ましくは75~95重量%、さらに好ましくは70~90重量%含有されている、フツ素系樹脂-スチレン系樹脂コートフエライトキャリアを使用する。すなわち、ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体とスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチルの5:5の混合物を0.2~0.7重量%コートされているフエライトキャリアを使用する。

測定に用いる試料(トナー組成物またはトナー)及びキャリアは23℃, 60%RH環境下最低12時間放置後、帯電量測定に使用する。

また摩擦帯電量測定は、23℃, 60%RH環境下で行う。

-655-

76

## (8) 光沢度測定:

VG-10型光沢度計(日本電色製)を用い、色度測定に用いた各ベタ画像を試料画像として、測定を行う。

測定としては、まず定電圧装置によりGVにセットする。

次いで投光角度、受光角度をそれぞれ60°に合わせる。

0点調整及び標準板を用い、標準設定の後に試料台の上に前記試料画像を置き、さらに白色紙を3枚上に重ね測定を行い、標示部に示される数値を%単位で読みとる。

この時S、S/10切替SWはSに合わせ、角度、感度切替SWは45-60に合わせる。

尚、画像濃度 $1.5 \pm 0.1$ の試料を使用する。

## (9) 分光反射率測定:

イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、黒色トナーのそれぞれの転写後(または、トナー組成物の転写後)、未定着画像を準備する。未定着画像の転写材上のトナー粒子の反射率を読み取る。

装置としては、DK-2A型分光光度計(ベックマンS社製)を用い700~1050nmの範囲で分光反射率を測定する。

現像剤濃度の検知は、各カラートナー粒子及びキャリアの近赤外領域の反射率を測定することによりおこなわれる。

## (10) 疎水化度測定:

メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有するシリカ微粉体の疎水化度を測定するための試験である。

“メタノール滴定試験”は次の如く行う。供試シリカ微粉体0.2gを容量250mℓの三角フラスコ中の水50mℓに添加する。メタノールをビュレットからシリカの全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点はシリカ微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

以下に実施例及び図面をもって本発明を詳細に説明する。尚、「%」及び「部」は重量%及び質量部を示す。

本発明において、各色トナーまたはトナー組成物は保管時は個別のボトルの如きトナー容器に保管されてキットを形成していても良く、また複写機内にトナーが補給された後に複写機内で4色トナーキットを構成しても良い。また、1個のトナー容器が4室に区分けされており、各室にマゼンタ、シアン、イエローまたは黒色トナーが保有されて、フルカラートナーキット形態を形成しても良い。いずれにしても、最終的にフルカラー複写機内において、4色のトナーまたはトナー組成物がキットとなって存在し、本発明のフルカラートナーキットを形成するものである。

## 実施例1

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂100質量部に對し、下記の処方量の着色剤及び荷電制御剤を用いフルカラートナーキットを得た。

トナー	着 色 剤	重量部	荷 電 制 御 剤	重量部
イエロー	C.I. ピグメント イエロー 17	3.5	含クロム有機錯体	4.0
マゼンタ	C.I. ソルベント レッド 52 C.I. ソルベント レッド 49	1.0 0.9	含クロム有機錯体	4.0
シアン	構造式 (I) で示されるフクロシアニン顔料 ( $n=2$ )	5.0	含クロム有機錯体	4.4
黒 色	C.I. ピグメント イエロー 17 C.I. ピグメント レッド 5 C.I. ピグメント ブルー 15	1.2 2.8 1.5	含クロム有機錯体	4.4

(i) シアンとイエローとがなす角度 :  $146.5^\circ$ (ii) シアンとマゼンタとがなす角度 :  $95.5^\circ$ (iii) マゼンタとイエローとがなす角度 :  $118^\circ$ 

80

その製造方法は、上記の各処方量を充分ヘンシエルミキサーにより予備混合を行い、3本ロールミルで少なくとも2回以上溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し次いでエアージェット方式による微粉碎機で40 $\mu$ m以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、本発明の粒度分布となるように2~23 $\mu$ を選択して各色カラートナーを得た。流動性向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉末(疎水化度65)を各分級品(各色トナー)100重量部に0.5重量部外添添加し各色カラートナー組成物とした。

また、このカラートナー組成物8~12重量部に対しビニリデンフルオリド…テトラフルオロエチレン共重合体(共重合重量比8:2)とステレン-アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル(共重合重量比45:20:35)を50:50の重量比率で約0.5重量%コーティングした、Cu-Zn-Fe系フエライトキャリア(平均粒径48 $\mu$ m; 250メツシュパス、350メツシュオン79重量%;

真密度4.5g/cm<sup>3</sup>)を総量100重量部になるように混合し二成分系現像剤とした。色調再現性、トナーの飛散等の点を考慮してイエロー、マゼンタ、シアン、黒色の各カラートナーの現像剤濃度はそれぞれ、9%、8%、10%、10%にした。

これらのカラートナー(又はトナー組成物)及び使用したコートキャリアの近赤外領域における分光反射率を第5図に示す。900~1000nmにおいて、反射率の差が大きくなっていることが知見された。

第1図、第2図に示すOPC感光ドラムを有したカラー電子写真装置及び補給-現像系を用いて複写試験を行った。感光ドラム1と非磁性金属スリーブ13には2000Hz、1800Vppのバイアスを印加した条件で試験をおこなった。

各色トナーの現像及び転写はマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、黒色トナーの順で行った。転写の際、転写コロトロンに流す転写転流をマゼンタトナーの場合は200mA、シアントナーの場合は250mA、イエロートナーの場合は300mA、黒色トナーの場合は350mAで行っ

た。普通紙上に転写されたカラー画像を熱ローラ定着装置により熱圧定着をおこなった。

本発明に用いられる補給-現像系の一例を説明すると、トナー搬送ケーブル4中の供給スクリュウ16によって送られた補給トナーは、トナー補給口15で現像器2-2と接続され、現像器内に供給される。

該現像器が回転し感光ドラム1と対向した位置に来た時、混合-搬送スクリュウ12により、きわめて短時間の内に補給トナーは現像剤と均一混合せしめられ、一定現像剤濃度の現像剤となる。

該現像剤は、現像スリーブ13上で現像剤規制ブレード14により一定量の現像剤量となり、負荷電性静電潜像を有する感光ドラム1の対向部で1/0現像法を使用した反転現像法により感光ドラム上に負荷電性トナーが転移するものである。本実施例においては、現像領域におけるスリーブと感光ドラムとの距離を450  $\mu$ mに設定した。

この方法を用いフルカラーモードで1.5万枚の耐刷後でもカブリのないオリジナルカラーチャートを実際に再現するフルカラー画像が得られた。又、

複写機内での搬送、現像剤濃度検知も良好で安定した画像濃度が得られた。OHPフィルムを使用した場合もトナーの透過性は非常に好ましいものであった。

本発明のイエロー、マゼンタ、シアン、黒色トナーの摩擦帯電量はそれぞれ $-15.8 \mu\text{C/g}$ 、 $-15.0 \mu\text{C/g}$ 、 $-13.5 \mu\text{C/g}$ 、 $-16.1 \mu\text{C/g}$ である。シアントナーの摩擦帯電量に対する環境依存性を示したものが第3図である。

またこの時の色度図は第4図に示すものであり、その値と各カラートナー組成物の光沢度は以下の通りであった。

尚、本実施例における現像領域の各色現像剤の各値を以下に示す。

	塗布量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	$\frac{C}{T+C}$ (%)	トナー組成物の 帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ ) (スリーブ上)
イエロー現像剤	35.2	91.1	19.3
マゼンタ現像剤	33.4	92.1	-15.2
シアン 現像剤	33.8	90.2	-16.6
黒 色 現像剤	34.1	89.9	-17.7

83

第 1 表

トナー組成物	色度	a*	b*	L*	光沢度
イエロー		-16.0	82.0	87.0	7.5 %
マゼンタ		71.0	-23.0	50.0	16.1
シアン		-18.0	-41.0	49.0	10.8
黒 色		1.0	-1.0	31.0	12.3

90℃、100℃の見掛け粘度、DSCの吸熱ピーク値は次の通りであった。

第 2 表

トナー組成物	見掛け粘度 (ポイズ)		DSC 吸熱ピーク値
	90℃	100℃	
イエロー	$9.0 \times 10^5$	$9.0 \times 10^4$	66.8 °C
マゼンタ	$5.2 \times 10^6$	$5.3 \times 10^4$	67.7
シアン	$6.0 \times 10^5$	$1.1 \times 10^4$	67.2
黒 色	$7.1 \times 10^5$	$4.8 \times 10^4$	67.1

さらに本発明のトナー組成物の粒度分布、凝集度、見掛け密度は次の通りであった。

第 3 表

トナー組成物	粒 度 分 布			凝集度 (%)	見掛け密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
	体積平均 ( $\mu$ )	6.35 $\mu$ 以下 (%)	20.2 $\mu$ 以上 (%)		
イエロー	12.7	19.7	1.4	5.7 %	0.52
マゼンタ	12.4	13.1	1.2	4.6	0.41
シアン	12.9	16.4	1.2	3.2	0.60
黒 色	12.8	15.6	1.6	7.1	0.58

85

## 実施例 2

マゼンタ用着色剤をC.I.ベシツクレッド12の0.8重量部、C.I.デイスバースバイオレット31の0.2重量部に変えた以外実施例1と同様に耐久試験を行ったが2.0万枚後でも、掃目のない良好な画像が得られた。使用したトナーの物性を第4表に示す。

## 実施例 3

シアン用着色剤をC.I.ピグメントブルー15の6.0重量部に変更し、イエロー用着色剤をC.I.デイスバースイエロー54の2.3重量部にした以外は実施例1と同様に試験した。好ましいカブリのないカラーバランスの良い画像が得られた。使用したトナーの物性を第4表に示す。

## 実施例 4

イエロー用着色剤をC.I.ピグメントイエロー13の4.6重量部に変えた以外実施例1と同様に試験した。耐久性のある搬送性、現像剤混合性に問題を有しない性能が得られた。使用したトナーの物性を第4表に示す。

## 実施例5

黒用着色剤を下記の処方に変更した以外実施例1と同様に1.0万枚耐久試験したが、現像剤検知精度は充分実用に耐えるものであった。

C.I.ピグメントブルー15	1.4部
C.I.ベシツクレッド1	1.8部
ブアリファーストイエロー3120	1.5部

使用したトナーの物性を第4表に示す。

## 比較例1

黒用着色剤をカーボンブラック7.5部のみにした以外実施例1と同様に試験したが、黒色トナーの分光反射率の値が10%以下であるため現像剤濃度の検出が不安定であり、画像濃度ムラがひどく実用に耐えるものではなかった。

## 比較例2

マゼンタ用着色剤をC.I.ピグメント57の4.0重量部に変えて、及び含クロム錯体の含有量を10重量部に変えたマゼンタトナーを使用する以外は実施例1と同様に試験した。彩度の落ちた色再現性の悪いものであった。

87

重量部に変えたこと以外は実施例1と同様に試験したが彩度の落ちた、色再現性の悪いものであった。マゼンタトナーの $a^*$ は62、 $B^*$ は-3、 $L^*$ は22であり、いずれの値も本発明で規定している値からはずれていた。

(以下省略)

また、耐久中にキャリアにトナーがスペント化し、摩擦帯電能が低下し、その結果0.8万枚で機内飛散がひどく、現像剤検知用のファイバーが汚染されて検知を不可能にした。

低温低温下ではキャリアによるチャージアップがはなはだしく、画像濃度がマクベス反射濃度計で測定したところ0.8以下と、かなり低いものとなった。

## 比較例3

実施例1において、シアントナー（実質的にシリカを外添したトナー組成物でも同等の値を示す）の体積平均径 $14.5\mu$ とし、 $6.35\mu$ 以下の粒径のトナー粒子を35個数%とし、 $20.2\mu$ 以上の粒径のトナー粒子を7.0重量%と本発明での規定よりもブロードな粒度分布にした処、フルカラー耐久中、シアントナーの機内飛散により、0.2万枚で転写紙の裏汚れ、現像剤検知ファイバーの汚染を引き起こした。

## 比較例4

マゼンタ用着色剤をC.I.ピグメント57の2.6

88

実施例 2 ～ 5, 比較例 1 ～ 3 の物性データ  
第 4 表

物 性	粒 度 分 布			貯蔵度 (%)	見掛け (g/cm <sup>3</sup> )	見掛け (ポイズ)		吸熱ピーク 温度 (°C)	光沢度	融解熱量	色 度			耐久 試験 (万枚)	カ プ リ	濃 度	飛 散	ミ の 性
	平 均 (μ)	6.35 μ 以下 (%)	20.2 μ 以上 (%)			90°C	100°C				a*	b*	L*					
実施例 2	(マゼンタナー) 13.2	19.5	4.8	8.2	0.5	3.6 × 10 <sup>-5</sup>	3.2 × 10 <sup>-4</sup>	61	12.3%	-12.5 μg	68.0	-25.0	52.0	2.0	○	○	○	
実施例 3	(シアントナー) 12.1	17.0	2.0	4.3	0.35	7.8 × 10 <sup>-5</sup>	4.1 × 10 <sup>-4</sup>	64	6.2	-11.0	-20.0	-38	50	1.5	○	○	○	
	(イエローナー) 13.2	14.0	1.5	6.7	0.41	1.2 × 10 <sup>-5</sup>	7.8 × 10 <sup>-4</sup>	67	13.0	-16.3	-15.5	85	85					
実施例 4	(イエローナー) 12.8	12.1	1.7	3.2	0.43	6.2 × 10 <sup>-5</sup>	2.0 × 10 <sup>-4</sup>	59	18.0	-9.8	-17.5	81.0	86	1.5	○△	○	○△	
実施例 5	(黒色トナー) 12.7	16.4	1.9	7.1	0.62	8.1 × 10 <sup>-5</sup>	7.3 × 10 <sup>-4</sup>	63	6.8	-14.1	1.0	0	32	1.0	○	○	○	
比較例 1	(黒色トナー) 11.2	18.0	3.2	3.1	0.59	6.3 × 10 <sup>-5</sup>	4.7 × 10 <sup>-4</sup>	68	11.0	-17.8	1.1	-2.0	38	1.5	×	△×	×	濃度 Δ ×
比較例 2	(マゼンタナー) 12.3	15.3	1.9	5.8	0.25	5.3 × 10 <sup>-5</sup>	3.1 × 10 <sup>-4</sup>	64	11.0	-22.0	57	3	20	0.8	-	×	×	チャージ アップ 色再現 ×
比較例 3	(シアントナー) 14.5	35.0	7.0	30.8	0.95	5.1 × 10 <sup>-5</sup>	1.9 × 10 <sup>-4</sup>	66.2	9.3	-6.8	-18.3	-40.0	47.0	0.2	△×	△	×	磁気紙 内れ質 ×

(記) ○…良好 : ○△…ほぼ良好 : △…やや不良 : △×…不良 : ×…不可  
(実用可能) (実用不可)

## 比較例 5

実施例 1 のシアントナーにおいて、90℃における見掛け粘度が  $5 \times 10^4$  以上であり、100℃における見掛け粘度が  $6 \times 10^4$  以上であるスチレン-ブチルメタクリレート共重合体（重量平均分子量約 78000；110℃における見掛け粘度  $1.5 \times 10^4$  ポイズ、120℃における見掛け粘度  $2.8 \times 10^4$  ポイズ）を使用する他は、実施例 1 と同様にしてシアントナーを生成した。

得られたシアントナーを実施例 1 のイエロートナーと組み合わせてグリーン色を調整したところ、下記表に示す如く光沢度が 3.0% と低く、且つ暗い色調のグリーン色しか得られなかった。さらに、得られたシアントナーを実施例 1 のイエロートナー及びマゼンタトナーと組み合わせて、多色画像の複写を試みたが、色再現性の幅が狭かった。

	実施例 1	比較例 5
光沢度	10.2 %	3.0 %
a *	-54.3	-35.0
b *	16.1	16.1
L *	40.0	40.0

91

現像系部分を拡大して示した断面図を示し、第 3 図は実施例 1 のシアントナー及び比較例 2 のマゼンタトナーの環境変化と摩擦帯電量との関係を示すグラフであり、第 4 図は実施例 1 におけるイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー及び黒トナーの色度、マゼンタトナーとイエロートナーの重ね合せによるレッド色の色度、マゼンタトナーとシアントナーの重ね合せによるブルー色の色度、シアントナーとイエロートナーの重ね合せによるグリーン色の色度及び比較例 4 のマゼンタトナーの色度を示す色度図であり、第 5 図は実施例 1 で使用した各トナー及びキャリアの波長と分光反射率との関係を示すグラフであり、第 6 図はトナーの摩擦帯電量を測定するための装置を概略的に示した図である。

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 徹



93

## 比較例 6

DSC の吸熱ピーク値が 63℃にあるスチレン-2-エチルヘキシルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体（重量平均分子量 25000）を使用するほかは、実施例 1 と同様にしてマゼンタトナーを作成した。得られたマゼンタトナーは補給ホッパー中でプロツキングする傾向があり、さらに現像スリーブ 13 の表面を汚染する傾向があり、多数枚複写においては、安定したマゼンタトナー画像が得られなかった。

## 比較例 7

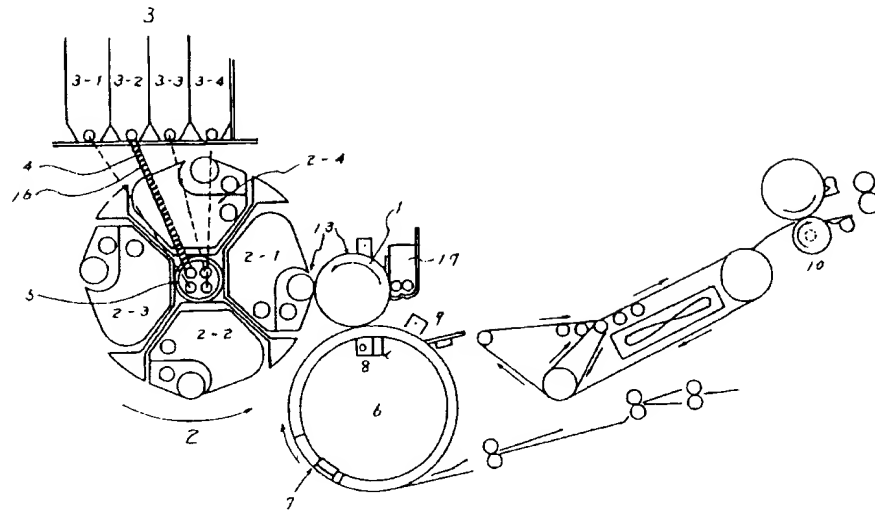
DSC の吸熱ピーク値が 76℃の高架橋ポリエステル樹脂を使用するほかは、実施例 1 と同様にしてマゼンタトナーを生成した。得られたマゼンタトナーは他のトナーとの混色性が悪く、色再現性が実施例 1 のマゼンタトナーと比較して悪かった。

## 4. 図面の簡単な説明

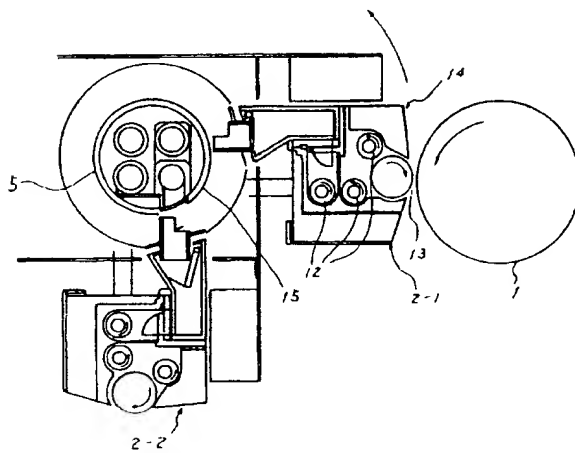
第 1 図は本発明のカラートナーキットが適用されるカラー電子写真複写機を概略的に示した断面図を示し、第 2 図は第 1 図に示す複写機の補給系-

92

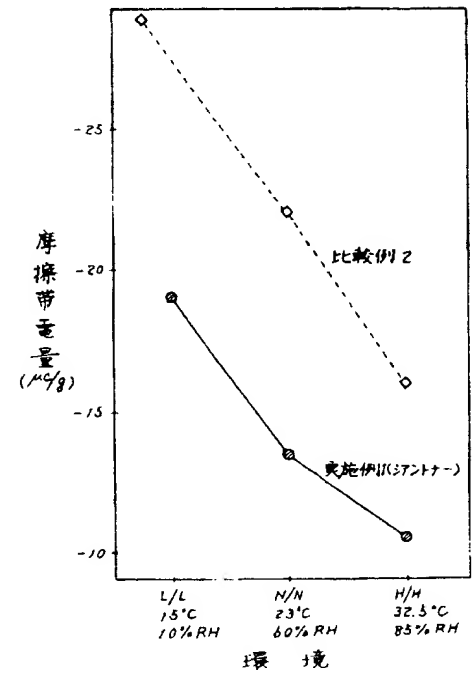
第 1 図



第 2 図

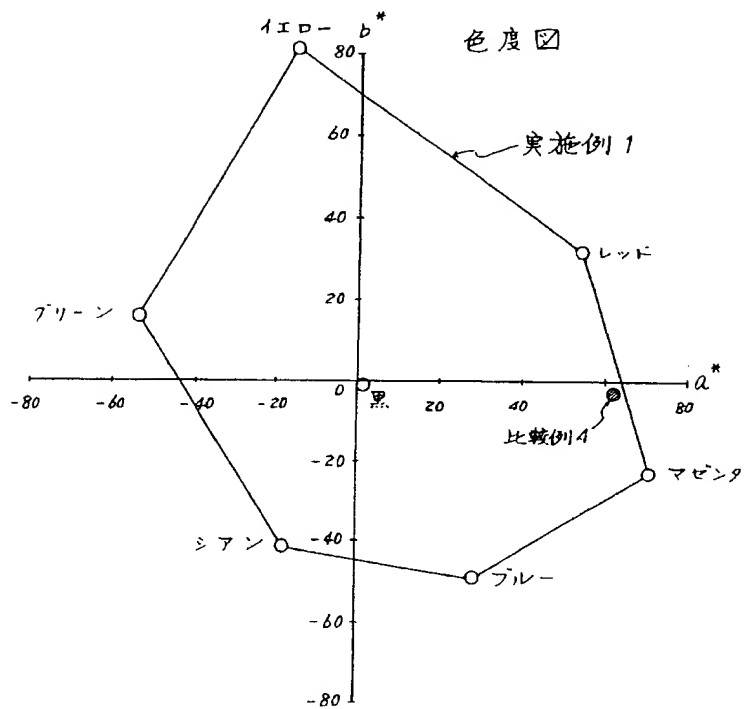


第 3 図

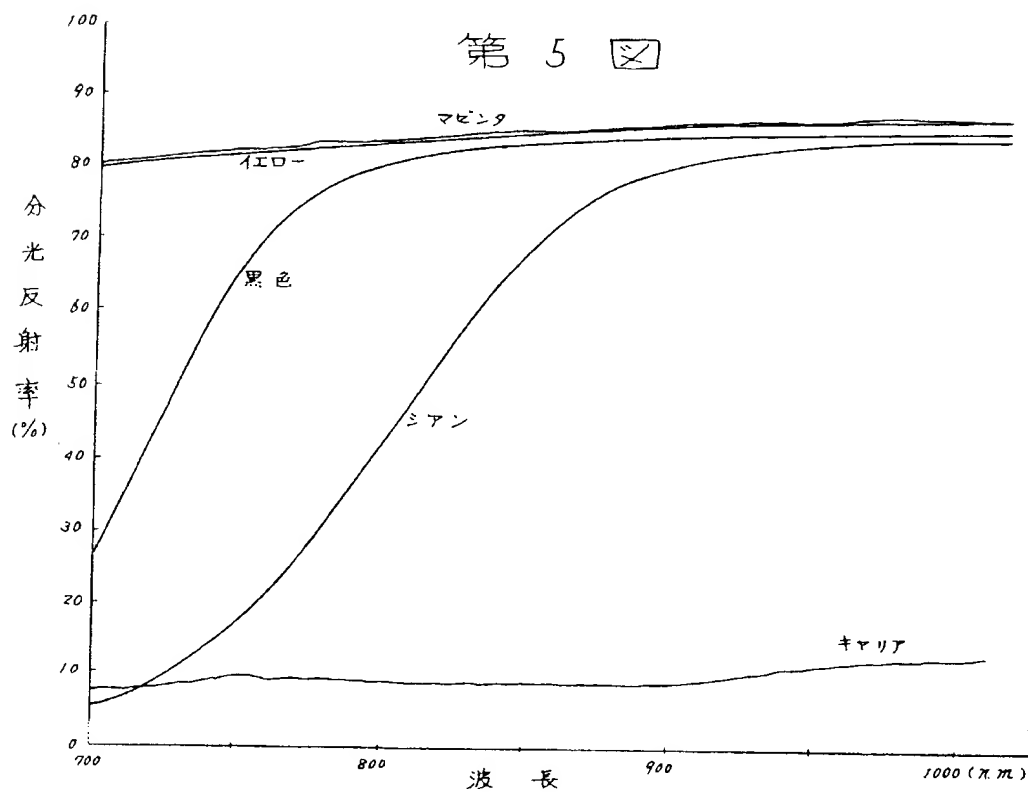




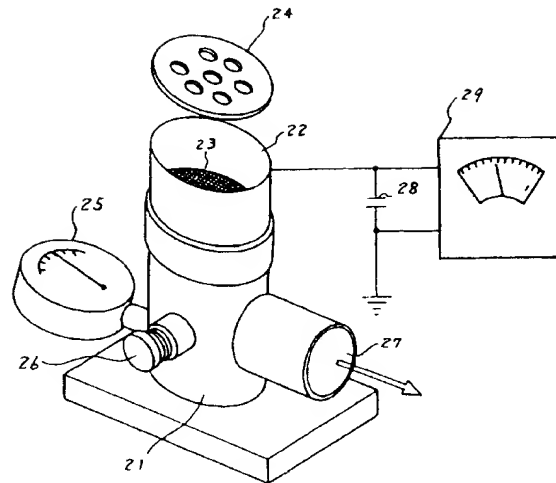
第 4 図



第 5 図



第 6 図



手 系 補 正 電 (方式)

昭和 63 年 5 月 24 日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 63 年 特 許 願 第 8742 号

2. 発明の名称

フルカラートナーキット、現像剤、カラートナー組成物  
及び画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子3-30-2

名 称 (100) キヤノン株式会社

代表者 賀 来 龍 三 郎

4. 代 理 人

居 所 〒146 東京都大田区下丸子3-30-2

キヤノン株式会社内 (電話758-2111)

氏 名 (5987) 丸 島 儀 一



方式  
書

5. 補正命令の日付 (発送日)

昭和 63 年 5 月 10 日

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

本願明細書中、第1頁乃至第16-2頁を別紙  
の如く補正する。